



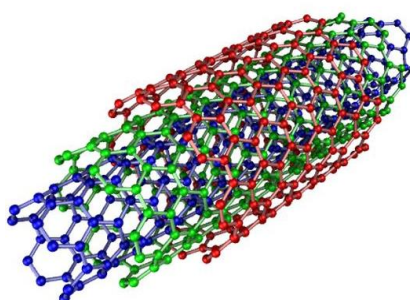
UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e  
Ingeniería Química

**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL: MECÁNICA**

**“RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS CON CNT  
PARA APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO”**



**Autor:** Raúl Burguillo Domínguez

**Tutor:** María Crespo Ribadeneyra

**Director:** Javier Pozuelo de Diego



Título: RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS CON CNT PARA APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO.

Autor: Raúl Burguillo Domínguez

Tutor: María Crespo Ribadeneyra

Director: Javier Pozuelo de Diego

### EL TRIBUNAL

Presidente: \_\_\_\_\_

Vocal: \_\_\_\_\_

Secretario: \_\_\_\_\_

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día \_\_ de \_\_\_\_\_ de 20\_\_ en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE



## **AGRADECIMIENTOS**

*Este Proyecto Fin de Carrera es el resultado de un gran esfuerzo y no hubiera podido llevarse a cabo sin el apoyo consciente e inconsciente de muchas personas.*

*En primer lugar, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química y en concreto a mi tutora, María Crespo Ribadeneyra, y a mi director de proyecto, Javier Pozuelo de Diego, por darme la oportunidad de realizar este PFC, por los conocimientos transmitidos y por su tiempo y paciencia a lo largo de estos meses.*

*No menos importante ha sido el apoyo anímico recibido por parte de mi familia y amigos durante mi periplo universitario y la consecución en este documento.*

*En especial a mis padres y hermano.*

*Sin ellos nunca podría haber llegado hasta aquí.*



## RESUMEN

Los Nanotubos de Carbono (*CNT*) tienen excelentes propiedades debido a su elevada relación de aspecto (longitud/diámetro), lo que les hace adecuados para mejorar las prestaciones mecánicas de materiales compuestos utilizados en sectores como la aeronáutica, automoción o construcción. Además, los *CNT* presentan una elevada conductividad eléctrica específica, por lo que pueden ser prometedores en otras muchas aplicaciones eléctricas y electrónicas.

El presente trabajo se centra en la preparación de recubrimientos nanoestructurados basados en la incorporación de nanotubos de carbono a una pintura de base acuosa. El objetivo ha sido la obtención de una nueva “nanopintura” que combine la facilidad de aplicación de este tipo de pinturas sobre una amplia variedad de superficies con la conductividad y eficiencia de apantallamiento propia de los *CNT*. Su finalidad es emplearlo como material apantallante a altas frecuencias (0.5 GHz–18 GHz).

En una primera etapa, los nanotubos de carbono fueron oxidados (*CNT:Ox*) y posteriormente decorados con nanopartículas de magnetita (*CNT:Mag*). La razón de adherir magnetita a la superficie de los nanotubos, es una esperada mejora en la reflexión y absorción de radiación electromagnética. Estos nanotubos modificados se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (*DRX*) y Microscopía de Transmisión de Electrones (*TEM* y *HRTEM*).

Posteriormente, se prepararon dos tipos de recubrimientos, unos con *CNT:Ox* y otros con *CNT:Mag* mediante dispersiones a diferentes concentraciones. Estas dispersiones fueron optimizadas con el objetivo de conseguir mezclas lo más homogéneas posibles por medio de la mezcladora de tres rodillos. De esta manera, se pudieron analizar las propiedades conductoras y apantallantes de todos los recubrimientos compuestos mediante un equipo de corriente continua y un analizador de redes, respectivamente.

Finalmente, se realizó una comparación de los resultados obtenidos entre los recubrimientos con *CNT:Ox* y con *CNT:Mag*. Gracias a los resultados de los métodos de caracterización, se llegará a ciertas conclusiones que permitirán continuar con el desarrollo tecnológico de estos materiales.

## ABSTRACT

Carbon nanotubes (*CNT*) have excellent properties due to their high aspect ratio, which make them proper elements to improve mechanical performance of composites used in sectors such as construction, automotive, aerospace industries. Furthermore, *CNT* show a high specific electrical conductivity, thus they can be useful in many other electrical and electronic applications.

In this work, the preparation of nanostructured coatings based on the addition of carbon nanotubes in a water-based painting is studied. The main purpose of this study has been to obtain a novel nanopaint that combines the easiness of application of water-based paints over a wide variety of surfaces and the conductivity and shielding efficiency of *CNT*. The aim is to use it as a shielding material at high frequencies (0.5 GHz–18 GHz).

Carbon nanotubes were first oxidized (*CNT:Ox*) and subsequently decorated with magnetite nanoparticles (*CNT:Mag*). The reason of bonding magnetite to the surface of the nanotubes is an expected improvement on the reflection and absorption of electromagnetic radiation. These materials were characterized by X-ray diffraction (*XRD*) and transmission electron microscopy (*TEM*).

Secondly, two kind of coatings were prepared, *CNT:Ox* and *CNT:Mag*, through dispersions with different *CNT* concentrations. These dispersions were optimized to obtain highly homogeneous mixtures by using a three-roll miller. In this way, it was possible to analyse the conductivity and the shielding properties of all the composite coatings through a DC Digital Multimeter and a Network Analyzer, respectively.

Finally, a comparison between the results achieved by *CNT:Ox* and *CNT:Mag* coatings were presented. Thanks to the results of the characterization methods, it will be possible to get some conclusions which allow continuing with the technologic development of these materials.





# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	1
1.1    Motivación .....	1
1.2    Objetivos .....	2
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	3
2.1    Materiales compuestos y nanocompuestos poliméricos.....	3
2.2    El rol del nanorefuerzo: Nanotubos de carbono (cargas conductoras) y nanopartículas de magnetita (cargas magnéticas). .....	5
2.2.1    Nanotubos de carbono (cargas conductoras).....	5
2.2.2    Nanopartículas de magnetita (cargas magnéticas). .....	9
2.3    Retos para la preparación del nanocompuesto: Dispersión e interacción interfacial. 11	
2.4    Apantallamiento electromagnético y materiales nanocompuestos aplicables. ....	15
<b>MATERIALES, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN</b> .....	19
3.1    Materiales.....	19
3.2    Oxidación y decoración de CNT con nanopartículas de magnetita .....	20
3.3    Preparación del recubrimiento ( <i>nanopintura</i> ). .....	21
3.4    Técnicas de caracterización utilizadas .....	25
3.4.1    Difracción de rayos X (DRX) .....	25
3.4.2    Microscopía de transmisión de electrones (TEM).....	26
3.4.3    Ensayo de sedimentación .....	27
3.4.4    Conductividad en corriente continua (DC). .....	27
3.4.5    Eficiencia de apantallamiento electromagnético .....	28
<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	31
4.1    Caracterización del refuerzo: CNT oxidados y CNT decorados con magnetita.....	31
4.1.1    Difracción de rayos X (DRX) y Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM).....	31
4.1.2    Estabilidad de las suspensiones.....	34
4.2    Caracterización de los nanocompuestos (pinturas). .....	35
4.2.1    Nanocompuestos preparados.....	35
4.2.2    Propiedades eléctricas (Conductividad DC).....	37
4.2.3    Propiedades electromagnéticas.....	38
4.2.4    Apantallamiento electromagnético.....	44
<b>CONCLUSIONES</b> .....	48
<b>LINEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS</b> .....	49
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representación de las dimensiones de los nanotubos de carbono. Izquierda: nanotubo de pared simple (SWCNT). Derecha: nanotubo de pared múltiple (MWCNT).....	6
<b>Figura 2.</b> Representación 2D de la percolación (camino conductor) en un material polimérico con refuerzo de CNT. ....	7
<b>Figura 3.</b> Gráfico de conductividad eléctrica frente a concentración de un material nanocompuesto polimérico (epoxy-CNT). Punto de percolación obtenido a una carga de 0.04% en peso.....	8
<b>Figura 4.</b> Imagen SEM de MWCNT aglomerados.....	12
<b>Figura 5.</b> Calandra utilizada para la dispersión de partículas en matrices poliméricas.....	13
<b>Figura 6.</b> Desarrollo de la estructura de un nanocompuesto según diferentes dimensiones del hueco entre rodillos: a) 50µm, b) 20 µm, c) 10µm, d) 5µm.....	14
<b>Figura 7.</b> Esquema de la eficacia de apantallamiento EMI y los mecanismos de reflexión, absorción y reflexión múltiple.....	16
<b>Figura 8.</b> Estructura química del Fe(acac) <sub>3</sub> (izda) y del TREG (dcha). ....	19
<b>Figura 9.</b> Baño ultrasonidos (izda) y máquina de vacío (dcha) del laboratorio UC3M. ....	20
<b>Figura 10.</b> Funcionamiento y partes de la mezcladora de tres rodillos o calandra. ....	22
<b>Figura 11.</b> Geometría de las probetas. Izquierda: discos de 7 y 3 mm de diámetro exterior e interior respectivamente preparados para medir apantallamiento. Derecha: probetas rectangulares de 15 mm de largo por 7.5 mm de ancho preparados para medir conductividad. ....	24
<b>Figura 12.</b> Difractómetro automático Philips X'Pert.....	25
<b>Figura 13.</b> Microscopio analítico Philips TECNAI - FEI . ....	26
<b>Figura 14.</b> Analizador de redes Agilent ENA E5071.....	28
<b>Figura 15.</b> DRX de los CNT decorados con magnetita. Planos cristalográficos de los CNT (negro) y de la magnetita (azul). ....	31
<b>Figura 16.</b> Imágenes TEM y distribución de tamaños de los CNT:Mag. ....	33
<b>Figura 17.</b> Imagen HRTEM de nanopartículas de magnetita. ....	33
<b>Figura 18.</b> Dispersión en etanol de CNT sin tratar (izda), CNT:Ox (centro) y CNT:Mag (dcha). Instantánea tomada después de 24 horas.....	34
<b>Figura 19.</b> Dispersión en H <sub>2</sub> O de CNT sin tratar (izda), CNT:Ox (centro) y CNT:Mag (dcha). Instantánea tomada después de 24 horas.....	34
<b>Figura 20.</b> Dispersión de CNT en pintura blanca con agua destilada. ....	35
<b>Figura 21.</b> Izquierda: pintura no homogénea obtenida mediante agitación mecánica. Derecha: pintura homogénea obtenida mediante la mezcladora de 3 rodillos. Ambas muestras contienen un 0.34% en peso de nanotubos oxidados.....	36
<b>Figura 22.</b> Muestras de las pinturas dispersadas con la calandra. Superior: pinturas con CNT:Ox. Inferior: pinturas con CNT:Mag. Ordenadas de izquierda a derecha según la carga de nanotubos en peso, desde 0.01 a 1%. ....	36

<b>Figura 23.</b> Representación de la conductividad eléctrica en corriente continua (DC) en función de la concentración en peso de CNT.....	38
<b>Figura 24.</b> Permeabilidad magnética real para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian). ....	39
<b>Figura 25.</b> Permeabilidad magnética imaginaria para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian). ....	39
<b>Figura 26.</b> Permitividad dieléctrica real para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian). ....	40
<b>Figura 27.</b> Permitividad dieléctrica imaginaria para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian). ....	41
<b>Figura 28.</b> Conductividad AC para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian). ....	42
<b>Figura 29.</b> Eficiencia de apantallamiento total (SEt) para las muestras con CNT:Ox (izda) y con CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian) .....	44
<b>Figura 30.</b> Eficiencia de apantallamiento por absorción (SEa) para las muestras con CNT:Ox (izda) y con CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian). ....	45
<b>Figura 31.</b> Eficiencia de apantallamiento por reflexión (SEr) para las muestras con CNT:Ox (izda) y con CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian). ....	45
<b>Figura 32.</b> Comparación de apantallamiento por absorción (SEa) para las muestras de 5% y 10% en peso. CNT:Ox/Pintura (negro), CNT:Mag/Pintura (rojo). ....	46
<b>Figura 33.</b> Comparación de apantallamiento por absorción/espesor para las muestras de 5% y 10% en peso. CNT:Ox/Pintura (negro), CNT:Mag/Pintura (rojo). ....	47

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** *Masas reales de pintura y nanotubos necesarias para cada muestra en función de la concentración en peso. De izquierda a derecha CNT oxidados y CNT con magnetita, de arriba a abajo composiciones de 0.01 a 10% en peso. .... 23*

**Tabla 2.** *Espesor ( $e$ ) y distancia entre electrodos ( $x$ ) de las probetas preparadas. De izquierda a derecha CNT oxidados y CNT con magnetita, de arriba a abajo composiciones de 0.01 a 10% en peso. .... 24*

## FASES DEL PROYECTO

- *Documentación e investigación:* En esta fase inicial, se recopila y estudia toda la información necesaria para poder abordar este trabajo con garantías.
- *Preparación de los materiales:* Abarca todo el proceso para la síntesis de los nanotubos (oxidación y decoración superficial) y la síntesis de los recubrimientos (dispersión de nanotubos en pintura).
- *Caracterización:* Comprende el estudio de las propiedades de los dos tipos de nanotubos preparados y del material compuesto final mediante diversos ensayos realizados en los laboratorios de la Universidad Carlos III de Madrid.
- *Análisis de resultados:* En esta etapa se recopilan y estudian los resultados obtenidos del proceso de caracterización.
- *Redacción del documento:* En este último paso, se plasma toda la información y resultados obtenidos en las diferentes etapas.

## ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

- *Capítulo I: Motivación y objetivos.* Se describe la justificación por la que se ha decidido realizar este trabajo y los objetivos que se pretenden alcanzar.
- *Capítulo II: Introducción.* Se definen los aspectos teóricos relacionados con los materiales nanocompuestos y la dispersión de sus nanorefuerzos, así como los mecanismos de apantallamiento electromagnético. Este capítulo tiene la finalidad de adquirir unos conocimientos necesarios para facilitar la comprensión del proyecto.
- *Capítulo III: Materiales, síntesis y caracterización.* Se definen los materiales y reactivos utilizados, el proceso experimental de síntesis del recubrimiento y las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.
- *Capítulo IV: Resultados y análisis.* Se analizan los resultados obtenidos en la caracterización previa.
- *Capítulo V: Conclusiones.* Se reflejan las conclusiones obtenidas en este trabajo en función de los resultados finales.
- *Capítulo VI: Líneas de investigación.* Se hace una propuesta de hacia dónde debería estar enfocado el trabajo futuro y sus distintas aplicaciones.

## **CAPÍTULO I**

### **MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS**

#### **1.1 Motivación**

Desde su descubrimiento a principios de los 90<sup>1</sup>, los nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes*, *CNT*) y su inclusión en matrices poliméricas han sido foco de numerosas investigaciones. La elevada relación de aspecto de los CNT (un diámetro que oscila entre 50 nm y 150 nm y una longitud entre 0.1  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ ), permite que se puedan alcanzar altas conductividades eléctricas en materiales aislantes con la adición de pequeñas cantidades de nanotubos, sin perjudicar a su ligereza o facilidad de procesado.

Una de las ventajas de estos materiales es su capacidad para formar películas finas o recubrimientos para blindaje de interferencias electromagnéticas o para disipación electrostática. Sin embargo, el uso de nanorefuerzos como los CNT en materiales compuestos de matriz polimérica también conlleva una problemática que hay que tener en cuenta a la hora de su procesado. Los principales problemas en la actualidad son la falta de compatibilidad entre la matriz y las nanopartículas, y la tendencia de éstas a aglomerarse. En definitiva, actualmente existen muchas limitaciones de procesado y las propiedades del material compuesto pueden no ser las esperadas a causa de una mala dispersión del nanorefuerzo dentro de la matriz o debido a la falta de interacción entre las fases.

Acorde a esta línea de investigación, en este trabajo se desea desarrollar una pintura o recubrimiento electroconductor, consistente en una dispersión de CNT en una pintura de base acuosa, de coste reducido, facilidad de aplicación y que sea capaz de apantallar señales electromagnéticas de frecuencias en torno a los GHz.

La idea de desarrollar este nuevo material surge motivada por la rápida evolución de la industria, la cual demanda la fabricación de ligeros y eficaces materiales para el blindaje de interferencias electromagnéticas. Muchos dispositivos eléctricos y electrónicos se ven afectados por emisiones externas o de otros dispositivos, por lo que es importante crear mecanismos de apantallamiento para protegerlos así como minimizar el impacto sobre los mismos. La mayoría de estos dispositivos tienden a operar a frecuencias en torno a los GHz, y los materiales de apantallamiento tradicionales están limitados a la hora de poder apantallar estas frecuencias. Además, los materiales convencionales, como las aleaciones ferromagnéticas o las ferritas, tienen un peso elevado, lo que limita su aplicación en sectores como la aeronáutica o la automoción, en donde se desea restringir la relación eficiencia/peso, además de limitar

---

<sup>1</sup> S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56-58, 1991.



los costes. Por tanto, los nanocompuestos poliméricos conductores han recibido recientemente una mayor atención por su ligereza, resistencia a la corrosión, flexibilidad y facilidad de procesado. El uso de CNT ha reducido significativamente la carga de relleno requerida para conseguir la efectividad de apantallamiento electromagnético deseada, de manera que se reduce el coste y el peso del material.

## **1.2 Objetivos**

En este trabajo, el objetivo principal es estudiar el proceso de dispersión de los nanotubos en la pintura y evaluar la conductividad eléctrica de los materiales para poder estudiarla con respecto a la capacidad de apantallamiento electromagnético. El fin es la obtención de una pintura con propiedades apantallantes de ondas electromagnéticas de frecuencia en torno a los GHz.

Para conseguirlo, se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- Oxidar la superficie de los nanotubos con el fin de mejorar su dispersión en la pintura y favorecer la interacción matriz-refuerzo. Y estudiar el efecto de la dispersión al aumentar el contenido de CNT en la pintura.
- Decorar superficialmente los nanotubos con nanopartículas de magnetita para evaluar el rol de la componente magnética en las propiedades de apantallamiento electromagnético de los CNT.
- Caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales preparados y contrastarlas con su eficiencia de apantallamiento electromagnético.

## **CAPÍTULO II**

### **INTRODUCCIÓN**

La nanotecnología puede definirse como el diseño, caracterización, producción y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas a través del control del tamaño y la forma a una escala nanométrica. Con el desarrollo de la nanotecnología, se busca explotar las propiedades que surgen de ciertos materiales al llevarlos a escala nanométrica para dar lugar a nuevas características eléctricas, magnéticas, térmicas y mecánicas.

Por este motivo, los materiales nanoestructurados presentan aplicaciones revolucionarias que están actualmente en desarrollo y están destinadas a jugar un papel muy importante en el siglo XXI<sup>2</sup>.

#### **2.1 Materiales compuestos y nanocompuestos poliméricos.**

Los materiales compuestos (*composites*) nacen de la necesidad de satisfacer la demanda de las tecnologías actuales de encontrar propiedades que son imposibles de reunir en materiales simples.

Todo material compuesto consta de al menos dos componentes de distinta naturaleza: la matriz que tiene carácter continuo y actúa como ligante, y el refuerzo, de carácter discontinuo que aporta las propiedades buscadas en cada aplicación particular<sup>3</sup>. Estos componentes son combinados para conseguir propiedades mejoradas o nuevas, respecto a las de los materiales individuales y pueden lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad<sup>4</sup>. La matriz y el refuerzo se encuentran separados por la interfase, que es una región de tamaño variable dónde se producen las interacciones entre ambos<sup>5</sup>.

Los materiales compuestos se pueden clasificar en función del tipo de matriz (metálica, cerámica o polimérica), y del tipo de refuerzo (láminas, fibras o partículas). Sin embargo, los materiales compuestos convencionales presentan el inconveniente de que el refuerzo puede constituir entre un 10 y un 70% del peso total, lo que provoca que la densidad y el coste del material sean elevados. Además, la diferencia de tamaño entre

---

<sup>2</sup> M. Elices, "Nanomateriales", *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat*, vol. 97, no. 2, pp. 271-287, 2003.

<sup>3</sup> D. Hull, *Materiales compuestos*, Segunda Edición, Editorial Reverté, 2003.

<sup>4</sup> D. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Tercera Edición, International Thomson Editores, 1999.

<sup>5</sup> S. Gómez, *Materiales compuestos con propiedades a la carta. Diseño de interfases*, Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid, 2008.

el refuerzo y la matriz provoca interacciones débiles entre ambos<sup>5</sup>. Por estos motivos, el tamaño del refuerzo ha ido disminuyendo hasta llegar a los materiales predominantes en la actualidad, los nanocompuestos (*nanocomposites*).

El tamaño del refuerzo en este tipo de materiales es del orden del nanómetro ( $1\text{ nm} = 10^{-6}\text{ mm}$ ), y difieren de los materiales compuestos convencionales en la alta relación entre la superficie y el volumen del refuerzo dispersado en la matriz. El área de la interfase es un orden de magnitud mayor que para los materiales compuestos convencionales<sup>6</sup>. Esto hace que una cantidad relativamente pequeña de refuerzo a escala nanométrica pueda tener un efecto observable a escala macroscópica en las propiedades del material. Además, existen muchas propiedades que no son posibles de alcanzar macroscópicamente, como en el caso de la magnetita, que puede presentar un carácter superparamagnético solamente cuando las partículas tienen tamaños menores a  $50\text{ nm}$ <sup>7</sup>.<sup>8</sup> Esta es la razón por la que se trabaja a escala nanométrica, ya que presenta un amplio abanico de posibilidades para la obtención de materiales compuestos con propiedades desconocidas hasta el momento<sup>9</sup>.

En general, las nanopartículas son consideradas como un tipo de refuerzo con elevado potencial para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas de los materiales compuestos. Situados en este marco, las nanoestructuras basadas en el carbono, como los nanotubos de carbono, se han perfilado como candidatos idóneos en el desarrollo de materiales nanocompuestos<sup>10</sup>.

Actualmente, el empleo predominante de los nanorefuerzos es la inserción en matrices poliméricas, ya sea termoplástica o termoestable, debido a su ligereza, facilidad de procesamiento y bajo coste<sup>11</sup>. Las sobresalientes propiedades físicas de estas nanoestructuras han sido motivación suficiente para pensar que con la adición de nanotubos de carbono a matrices poliméricas, se obtendrían materiales con una mayor resistencia, además de mejorar las propiedades térmicas y eléctricas de la matriz<sup>12 13 14</sup>.

---

<sup>6</sup> J.M. Martínez, "Nanomateriales", *Instituto Tecnológico de Salina Cruz*, 2013.

<sup>7</sup> D. Dunlop, "Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite", *Journal of Geophysical Research*, vol. 78, no. 11, pp. 1780-1793, 1973.

<sup>8</sup> R. Butler, S. Banerjee, "Theoretical single-domain grain size range in magnetite and titanomagnetite". *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, vol. 80, no. 29, pp. 4049-4058, 1975.

<sup>9</sup> F. Palacio, "Nanomateriales". Recuperado en 2014, de [http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales\\_alta.pdf](http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales_alta.pdf).

<sup>10</sup> P. Harris, "Carbon nanotube composites". *International Materials Reviews*, vol. 49, no. 1, pp. 31-43, 2004.

<sup>11</sup> A. Balazs, T. Emrick, T. Russell, "Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet". *Science*, vol. 314, no. 5802, pp. 1107-1110, 2006.

<sup>12</sup> B. Tonpheng, *Thermal and mechanical studies of carbon nanotube-polymer composites synthesized at high pressure and high temperature*, Tesis Doctoral Umeå University, 2001.

<sup>13</sup> H. Wagner, "Nanotube-polymer adhesion: a mechanics approach", *Chemical Physics Letters*, vol. 361, pp. 57-61, 2002.

<sup>14</sup> Y. Mamunya, *Carbon nanotubes as conductive filler in segregated polymer composites - electrical properties*, InTech, 2011.

En 1994, Ajayan y col.<sup>15</sup> prepararon el primer material compuesto polimérico con nanotubos, y desde entonces se han realizado numerosos estudios con el fin de elucidar la naturaleza de la interacción interfacial entre nanotubos de carbono y matrices poliméricas<sup>16 17</sup>. Estos nanocompuestos poseen un amplio campo de aplicaciones, como por ejemplo, apantallamiento de descargas electrostáticas o de interferencias electromagnéticas.

## **2.2 El rol del nanorefuerzo: Nanotubos de carbono (cargas conductoras) y nanopartículas de magnetita (cargas magnéticas).**

### **2.2.1 Nanotubos de carbono (cargas conductoras)**

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos en 1991 por S. Ijima<sup>1</sup>. Son una forma alotrópica del carbono, como el grafito, el diamante y los fullerenos, y su estructura está constituida por redes hexagonales de carbono dispuestas de forma cilíndrica, de tal manera que puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma<sup>18</sup>.

Existen dos tipos de nanotubos de carbono: nanotubos de pared simple (*Single-walled carbon nanotubes*, SWCNT), y nanotubos de pared múltiple (*Multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT). Los nanotubos de pared simple se componen de un único cilindro de carbono con un diámetro entre 1 y 2 nm, mientras que los nanotubos de pared múltiple están hechos de cilindros coaxiales (Figura 1) con una capa intermedia de separación próxima a la distancia entre capas de grafito (0.36 nm)<sup>19</sup>. Los cilindros pueden tener unos pocos nanómetros de diámetro, pero pueden llegar a alcanzar decenas de micras de longitud y por ello suelen presentar una elevada relación de aspecto (l/d)<sup>20</sup>. Además, poseen una gran superficie específica que puede llegar a alcanzar valores de 14000 m<sup>2</sup>/g.

---

<sup>15</sup> P. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, "Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite", *Science*, vol. 265, no. 5176, pp. 1212-1214, 1994.

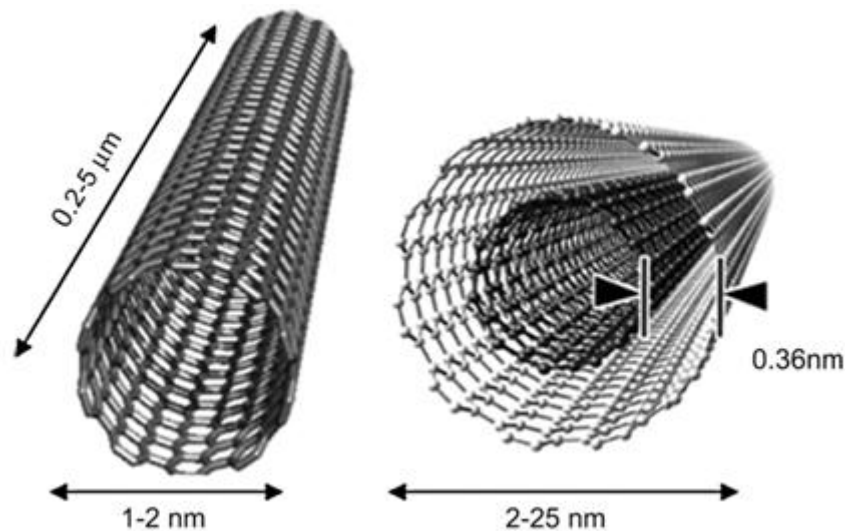
<sup>16</sup> M. Hribova, F. Rybníkar, J. Vilcakova, "Interaction of carbon nanotubes with some polymers". *Journal of Macromolecular Science Part B*, vol. 50, no. 1, pp. 16-25, 2011.

<sup>17</sup> M. Yang, V. Koutsos, M. Zaiser, "Interactions between polymers and carbon nanotubes: a molecular dynamics study". *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 20, pp. 10009-10014, 2005.

<sup>18</sup> M.S. Dresselhaus, G. D Dresselhaus, P. Avourios, "Carbon nanotubes", *Topics in applied physics*, vol. 80, pp. 1-9, 2001.

<sup>19</sup> C. Domingo, G. Santoro, "Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono", *Sociedad Española de Óptica*, 2007.

<sup>20</sup> M.R. Ayatollahi, S. Shadlou, M.M. Shokrieh, M. chitsazzadeh, "Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites", *Polymer Testing*, vol. 50, no. 5, pp. 548-556, 2011.



**Figura 1.** Representación de las dimensiones de los nanotubos de carbono. Izquierda: nanotubo de pared simple (SWCNT). Derecha: nanotubo de pared múltiple (MWCNT)<sup>21</sup>

El atractivo de los nanotubos reside en sus excelentes propiedades mecánicas (alta rigidez y resistencia), térmicas (alta conductividad térmica) y eléctricas (carácter semiconductor - metal) que junto a su geometría les hace idóneos como refuerzo en nanotecnología<sup>22</sup>.

Es de gran interés señalar que incorporando una cantidad ínfima de nanotubos se puede mejorar notablemente la conductividad eléctrica de materiales aislantes poliméricos sin aumentar apenas el peso del material. Esto es debido a que los nanotubos de carbono poseen una alta conductividad eléctrica que va desde  $10^7$  a  $10^8$  S/m (valores comparables a los metales) en función de su diámetro, quiralidad o el número de capas de su composición<sup>23</sup>. Además, el desarrollo de este tipo de nanocompuestos abre nuevas perspectivas para materiales multifuncionales, como por ejemplo, polímeros conductores con elevado rendimiento mecánico y cierto potencial de detección de daño<sup>24</sup>.

La conductividad del nanocompuesto crece con el incremento de carga de nanopartículas hasta alcanzar una carga determinada, en la cual se aprecia un notable aumento de varios órdenes de magnitud, explicado por la teoría de la percolación<sup>25</sup>. En esta teoría, se estudia el movimiento de electrones en el material y las condiciones necesarias para que se produzca la percolación, que es la creación de un camino

<sup>21</sup> (2014). Obtenido de <http://www.madrimasd.org/blogs/ingenieriamateriales/2012/03/25/347/>

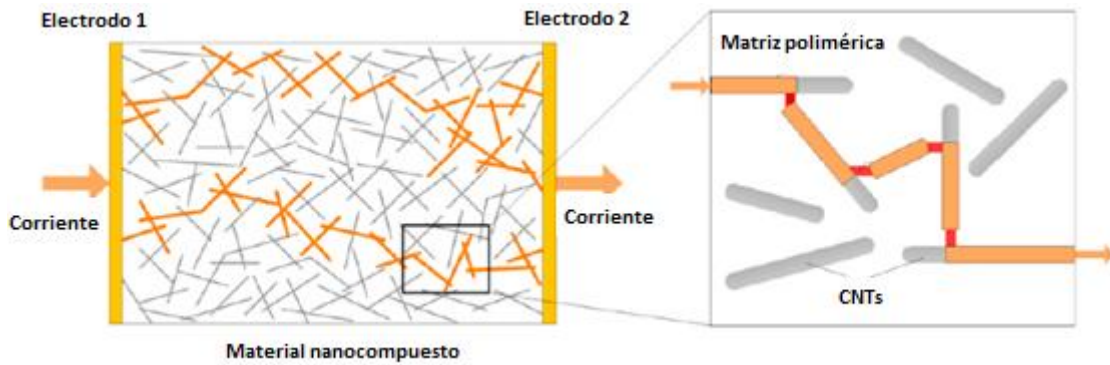
<sup>22</sup> M.J. Rivas, J.R. Ganzer, M.L. Cosme, "Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono", *Informe de vigilancia tecnológica madrid*, pp. 50-55, 2007.

<sup>23</sup> T. Ebbesen, H. Lezec, H. Hiura, J. Bennett, H. Ghaemi, T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes", *Nature*, vol. 382, pp. 54-56, 1996.

<sup>24</sup> B. Fiedler, F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, W. Bauhofer, K. Schulte, "Can carbon nanotubes be used to sense damage in composites?", *Annales de chimie Science des matériaux*, vol. 29, pp. 81-94, 2004.

<sup>25</sup> D.Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory*, London, Taylor and Francis, 1992.

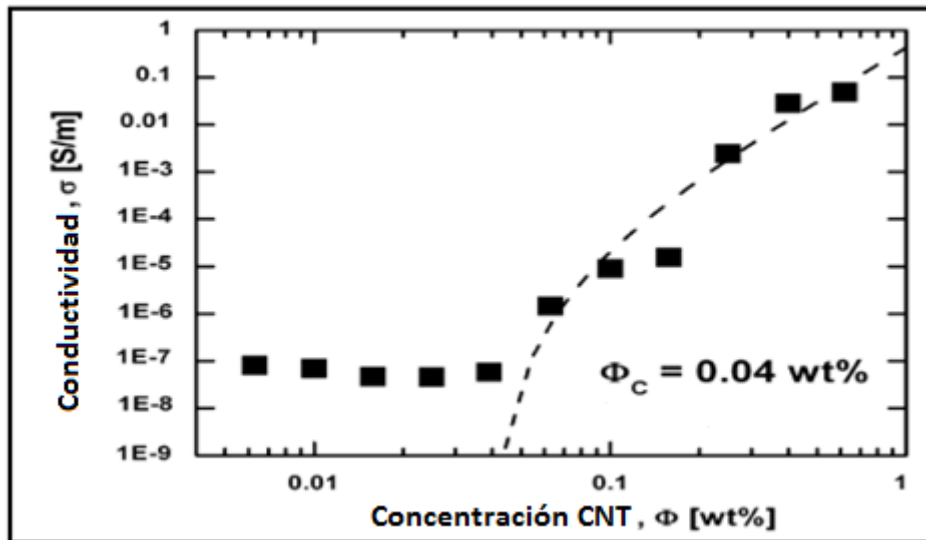
conductor a lo largo del material gracias a una red tridimensional de partículas de relleno conductoras, en este caso, nanotubos (Figura 2). En la mayor parte de los casos, la incorporación de pequeñas cantidades de CNT en la matriz polimérica lleva consigo el sobrepasar la alta resistencia ofrecida por la matriz aislante.



**Figura 2.** Representación 2D de la percolación (camino conductor) en un material polimérico con refuerzo de CNT<sup>26</sup>.

El punto o límite de percolación normalmente se determina por medio de una gráfica de conductividad frente a carga de relleno (Figura 3), en la cual existen tres zonas distintas; una zona de baja conductividad (el nanocompuesto se comporta prácticamente de la misma forma que la matriz aislante debido a que la cantidad de relleno es muy baja); una zona de aumento de la conductividad, en dónde se encuentra el límite de percolación (el material se vuelve más conductor y existe una alta probabilidad de que se creen redes de interconexión debido a la cantidad de relleno dentro del nanocompuesto); y por último, una zona de conducción (la carga de relleno es lo suficientemente elevada como para formar una red conductora a lo largo de la matriz).

<sup>26</sup> Z. Wang, X. Ye, "A numerical investigation on piezoresistive behaviour of carbon nanotube/polymer composites: Mechanism and optimizing principle", *Nanotechnology*, vol. 24, 2013.



**Figura 3.** Gráfico de conductividad eléctrica frente a concentración de un material nanocompuesto polimérico (epoxy-CNT). Punto de percolación obtenido a una carga de 0.04% en peso<sup>27</sup>.

Cabe destacar que el umbral de percolación tiene relación directa con el contacto entre los nanotubos, y depende de la relación de aspecto, el grado de dispersión y la conductividad intrínseca de los mismos. Los nanotubos que presentan mayor relación de aspecto y mayor dispersión tienden a alcanzar la percolación a concentraciones más bajas. A su vez, en los nanocompuestos donde los nanotubos están orientados de manera aleatoria se obtienen límites de percolación a concentraciones más bajas que en aquellos en los que hayan sido alineados. Esto es debido a que los puntos de contacto disminuyen y como consecuencia, la conductividad también.

Estas variantes también hacen complicada la comparación de los límites de percolación obtenidos entre diferentes autores<sup>28 29 30 31</sup>. Se han reportado valores entre 0.1 y 1.5% en peso para matrices poliméricas termoestables<sup>32 33</sup>; entre 0.2 y 15% para

<sup>27</sup> W. Bauhofer, J. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites", *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1486-1498, 2009.

<sup>28</sup> M. Bryning, D. Milkie, M. Islam, J. Kikkawa, A. Yodh, "Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites", *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 3549, 2005.

<sup>29</sup> J. Bai, A. Allaoui, "Effect of the length and the aggregate size of MWCNT on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites- experimental investigation. Composites, Part A", *Applied Science And Manufacturing*, vol. 34A, pp. 689-694, 2003.

<sup>30</sup> C. Martin, J. Sandler, M. Shaffer, M. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, A. Windle, "Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites", *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 2309-2316, 2004.

<sup>31</sup> M. Moniruzzaman, K. Winey, "Polymer composites containing carbon nanotubes", *Macromolecules*, vol. 39, pp. 5194-5205, 2006.

<sup>32</sup> A. Allaoui, S. Bai, H.M. Cheng, J.B. Bai, "Mechanical and electrical properties of a MWCNT/epoxy composite", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 15, pp. 1993-1998, 2002.

<sup>33</sup> Z. Ounaies, C. Park, K.E. Wise, E.J. Siochi, J. S. Harrison, "Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63 (11), pp. 1637-1646, 2003.

matrices termoplásticas<sup>34 35 36</sup> y bajo unas condiciones muy específicas, en el mejor de los casos se han podido alcanzar límites en torno a 0.04%<sup>27 37</sup>.

El hecho de que este tipo de material nanocompuesto presente buenas propiedades eléctricas, lo convierte en un ideal candidato para aplicaciones de apantallamiento electromagnético. En particular, los blindajes o apantallamientos electromagnéticos basan su funcionamiento en que los nanotubos de carbono crean una red tridimensional conductora en el interior de la matriz, que evita que la radiación incidente alcance el elemento que se pretende proteger<sup>38</sup>.

### 2.2.2 Nanopartículas de magnetita (cargas magnéticas).

Otra característica a tener en cuenta de los CNT es que gracias a su elevada superficie específica, se pueden emplear como sustratos para la deposición de nanopartículas en su superficie. Es decir, los nanotubos de carbono se pueden decorar con otras nanopartículas para modificar las propiedades buscadas en cada caso.

A lo largo de la literatura se han desarrollado diversos compuestos con CNT decorados empleando principalmente dos vías: creciendo o depositando las nanopartículas sobre los CNT, o combinándolos con nanopartículas previamente formadas. Estas uniones superficiales se consiguen mediante enlaces covalentes o mediante interacciones débiles<sup>39</sup>. Además, la decoración de los CNT con nanopartículas puede ayudar a mejorar la dispersión en distintas matrices poliméricas<sup>40</sup>.

Existen numerosos trabajos previos donde los CNT han sido decorados superficialmente con distintos tipos de nanopartículas para manipular las propiedades

---

<sup>34</sup> T. McNally, P. Potschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S.E.J. Bell, G. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. Quinn, "Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites", *Polymer*, vol. 46, no. 19, pp. 8222-8232, 2005.

<sup>35</sup> Y.Z. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, M. Matsuo, "Development of highly oriented polyethylene filled with aligned carbon nanotubes by gelation/crystallization from solutions", *Macromolecules*, vol. 36, no. 16, pp. 6213-6219, 2003.

<sup>36</sup> S.B. Kharchenko, J.F. Douglas, J. Obrzut, E.A. Grulke, K.B. Migler. (2004). "Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials". *Nat. Mater.*, 3 (8), 564-568.

<sup>37</sup> J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Shulte, A.H. Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties", *Polymer*, vol. 40, pp. 5967-4571, 1999.

<sup>38</sup> H.M. Kim, K. Kim, S.J. Lee, J. Joo, H.S. Yoon, S.J. Cho, S.C. Lyu, C.J. Lee, "Charge transport properties of composites of multiwalled carbon nanotube with metal catalyst and polymer: application to electromagnetic interference shielding", *Current Applied Physics*, vol. 4, no. 6, pp. 577-580, 2004.

<sup>39</sup> V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D.M. Guldi, M. Prato, "Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles", *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 2679-2694, 2007.

<sup>40</sup> P. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 10, pp. 1345-1367, 2010.



globales del nanomaterial<sup>41 42 43 44</sup>. Las nanopartículas metálicas (como por ejemplo, Ag o Ni) se emplean para mejorar significativamente la conductividad del material compuesto; y las nanopartículas magnéticas consiguen rellenos con nuevas propiedades químicas, eléctricas y magnéticas para aplicaciones prometedoras<sup>45</sup>.

Principalmente, las nanopartículas magnéticas (NPM), y más concretamente las nanopartículas de óxido de hierro como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), han suscitado un elevado interés y han sido el foco de numerosos estudios debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas únicas<sup>46</sup>, a su sencillo proceso de síntesis y a que su estructura es bastante estable en entornos ricos en oxígeno<sup>47</sup>. Las NPM pueden ser manipuladas a través de un campo magnético externo<sup>48</sup> y aunque sus propiedades dependen en gran medida del método de síntesis y su estructura, en la mayoría de los casos las partículas con diámetros de entre 1 a 100 nm pueden mostrar superparamagnetismo<sup>49</sup>.

El superparamagnetismo lo podemos encontrar en partículas nanométricas lo suficientemente pequeñas como para estar compuestas por un único dominio (partículas monodominio). Los materiales superparamagnéticos comparten algunas características del ferromagnetismo y del paramagnetismo, es decir, se ven enormemente afectados por los campos magnéticos externos (ferromagnetismo), pero cuando el campo magnético desaparece, vuelven a su estado normal (paramagnetismo)<sup>50 51</sup>. En definitiva, las nanopartículas se convierten en magnéticas en presencia de un imán externo, pero vuelven al estado no magnético en ausencia de este.

<sup>41</sup> J. Sum, J. Gu Kim, S.H. Lee, Y.S. Lee, "Effective electromagnetic interference shielding by electrospun carbon fibers involving  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3/\text{MWCNT}$  additives", *Mat Chem Phys*, vol. 124, no. 1, pp. 434-438, 2010.

<sup>42</sup> A. Singh, P. Garg, F. Alam, K. Singh, R. Mathur, R. Tandon, A. Chandra, SK. Dhawan, "Phenolic resin-based composite sheets filled with mixtures of reduced graphene oxide,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and carbon fibers for excellent electromagnetic interference shielding in the X-band", *Carbon*, vol. 50, pp. 3868-3875, 2012.

<sup>43</sup> R. Che, C. Zhi, C. Liang, X. Zhou, "Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel nanocompuesto", *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 3, pp. 33-105, 2006.

<sup>44</sup> M. Crespo, N. Méndez, M. Gonzalez, J. Baselga, J. Pozuelo, "Synergistic effect of magnetite nanoparticles and carbon nanofibres in electromagnetic absorbing composites", *Carbon*, vol. 74, pp. 63-72, 2014.

<sup>45</sup> X. Wang, F. Zhang, X. Zhu, B.Xia, J. Chen, S. Qiu, J. Li, "Decoration of multiwalled carbon nanotubes with  $\text{CoO}$  and  $\text{NiO}$  nanoparticles and studies of their magnetism properties", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 337, no. 1, pp. 272-277, 2009.

<sup>46</sup> RM. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*, Wiley-VCH, 2003.

<sup>47</sup> H.L. Xu, H. Bi, R.B. Yang, "Enhanced microwave absorption property of bowl-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hollow spheres/reduced graphene oxide composites", *Journal of Applied Physics*, vol. 111, 2012.

<sup>48</sup> L. Diandra, L. Pelecky, "Magnetic Properties of Nanostructured Materials", *Chemistry of materials*, vol. 8, no. 8, pp. 1770-1783, 1996.

<sup>49</sup> AH.Lu, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application", *Angew. Chem. Int. Ed*, vol. 46, no. 8, pp. 1222-1244, 2007.

<sup>50</sup> L.M. Socolovsky, M. Knobel, JM. Vargas, "Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos", *Revista cubana de física*, vol. 20, no. 1, 2003.

<sup>51</sup> U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, "Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications", *Advance Materials*, vol. 19, no. 1, pp. 33-60, 2007.

La combinación de los nanotubos de carbono con nanopartículas magnéticas surge para potenciar la eficiencia de apantallamiento electromagnético del nanocompuesto<sup>52</sup>. Anteriormente, se ha comentado que los nanotubos de carbono permiten su aplicación en apantallamientos electromagnéticos gracias a su naturaleza conductora. Sin embargo, únicamente interactúan con la parte eléctrica de la radiación y es aquí donde las nanopartículas magnéticas entran en acción. La incorporación de las nanopartículas magnéticas a los nanotubos de carbono permite complementar el comportamiento del material y aportar un carácter magnético, de manera que puedan interactuar de forma efectiva con la parte magnética de la radiación y otorgar un apantallamiento global al material<sup>40 42</sup>.

### **2.3 Retos para la preparación del nanocompuesto: Dispersión e interacción interfacial.**

Con la adición de los nanotubos a una matriz, hay que tener en cuenta dos factores fundamentales que pueden resultar perjudiciales para la preparación del nanocompuesto. Éstos son la obtención de un alto grado de dispersión del refuerzo en la matriz y la interacción interfacial matriz-refuerzo. Ambos factores constituyen un gran reto en el caso de los nanotubos ya que presentan una fuerte tendencia a aglomerarse. Por lo tanto, la optimización de estos parámetros resulta imprescindible para poder aprovechar de manera eficiente el potencial de los nanotubos de carbono.

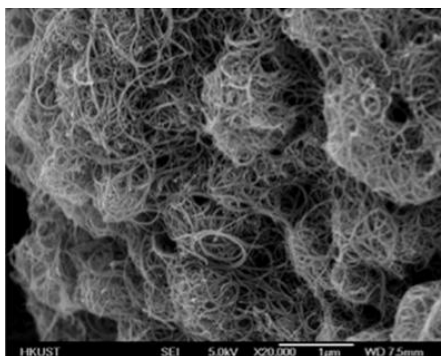
El primer factor a tener en cuenta en la preparación del nanocompuesto es el grado de dispersión. La elevada energía superficial de los nanotubos les hace idóneos para su inclusión en la matriz, pero a su vez conlleva la aparición de grandes fuerzas de atracción entre ellos, provocando la formación de excesivas aglomeraciones e impidiendo su completa dispersión (Figura 4). En general, este problema produce una merma de las propiedades del material compuesto respecto a los materiales por separado. Comúnmente, se han empleado varios métodos físicos para dispersar nanotubos en matrices poliméricas tales como la agitación mecánica y la aplicación de ultrasonidos (sonicación). Estos procesos son rápidos y limpios, pero tienen el inconveniente de que pueden producir degradación de los nanotubos.

Respecto a la sonicación, se lleva a cabo aplicando ondas de ultrasonido a la mezcla (CNT/polímero), donde los altos esfuerzos de corte generados durante la cavitación acústica, fragmentan los aglomerados de nanotubos de carbono obteniendo buenas dispersiones en medios líquidos<sup>40 53</sup>.

---

<sup>52</sup> T. Wang, Z. Liu, M. Lu, B. Wen, Q. Ouyang, Y. Chen, "Graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties", *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 2, 2013.

<sup>53</sup> J. Paredes, M. Burghard, "Dispersions of individual single-walled carbon nanotubes of high length", *Langmuir*, vol. 20, no. 12, pp. 5149-5152, 2004.



**Figura 4.** Imagen SEM de MWCNT aglomerados<sup>39</sup>

Aparte de los métodos físicos mencionados, es común la aplicación de estrategias químicas para alcanzar un alto grado de dispersión. En estas estrategias, los nanotubos son modificados superficialmente con moléculas afines a la matriz polimérica mediante la funcionalización covalente y no covalente. La funcionalización covalente es la más empleada y se basa en la formación de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos a través de defectos superficiales y bajo condiciones de tratamiento con ácidos fuertes<sup>54</sup> (ej. oxidación). Es común la creación de grupos orgánicos oxigenados como hidroxilos (-OH), carbonílicos (C=O) y carboxílicos (COOH)<sup>55</sup>, puesto que reducen la formación de aglomerados de CNT, aumentan la reactividad de los nanotubos y mejoran su dispersión en medios polares<sup>56</sup>.

La funcionalización covalente da como resultado nanotubos estables que pueden ser fácilmente incorporados en polímeros solubles en agua (como puede ser nuestra pintura), obteniendo nanocompuestos poliméricos con una dispersión homogénea de CNT<sup>57</sup> y además, permite crear grupos funcionales que sirven como puntos de anclaje para otras especies (en nuestro caso precursores de las nanopartículas de magnetita). Sin embargo, este tipo de funcionalización puede influir negativamente en las características intrínsecas de los nanotubos, por lo que es necesaria la selección de las condiciones óptimas. En este sentido, la funcionalización no covalente surge como una alternativa para preservar la integridad del nanotubo ya que son funcionalizaciones menos agresivas. Esta funcionalización consiste en la absorción de varios grupos funcionales

<sup>54</sup> S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, "Chemistry of single-walled carbon nanotubes", *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1105-1113, 2002.

<sup>55</sup> G. Cravotto, D. Garella, E. Calcio, F. Turci, S. Bertarione, G. Agostini, F. Cesano, D. Scarano, "Rapid purification/oxidation of multi-walled carbon nanotubes under 300kHz-ultrasound and microwave irradiation", *New Journal of Chemistry*, vol. 35, pp. 915-919, 2011.

<sup>56</sup> D.D.L. Chung, "Electrical applications of carbon materials", *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 8, pp. 2645-2661, 2004.

<sup>57</sup> B. Zhao, J. Wang, Z. Li, P. Liu, D. Chen, Y. Zhang, "Mechanical strength improvement of polypropylene threads modified by PVA/CNT composite coatings", *Materials letters*, vol. 62, no. 28, pp. 4380-4382, 2008.

sobre la superficie del nanotubo como surfactantes de bajo peso molecular<sup>58 59 60</sup>, copolímeros en bloque<sup>61</sup> polímeros conjugados<sup>62</sup> o moléculas aromáticas<sup>63</sup>.

Concretamente, en este trabajo se ponen en práctica varios de los métodos descritos. Primero se oxidan los nanotubos mediante una disolución ácida  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ , la cual introduce algunos grupos carboxílicos en su superficie, mejorando la dispersión y su estabilidad en agua<sup>64</sup>. Esta funcionalización a su vez crea los grupos funcionales superficiales para la posterior decoración con nanopartículas de magnetita y permiten una mayor interacción entre los nanotubos y la matriz (CNT + Pintura). Posteriormente, se le da un valor añadido a la calidad de la dispersión utilizando el baño de ultrasonidos y la calandra o mezcladora de tres rodillos (Figura 5).



**Figura 5.** Calandra utilizada para la dispersión de partículas en matrices poliméricas<sup>65</sup>.

Este equipo consiste en un sistema de tres rodillos que giran a velocidades regulables. El sistema de rodillos genera grandes esfuerzos de cizallamiento que son

<sup>58</sup> L. Vaisman, H. Wagner, G. Marom, "The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 128-130, pp. 37-46, 2007.

<sup>59</sup> N. Grossiord, P. Schoot, J. Meuldijk, CE. Koning, "Determination of the surface coverage and exfoliated carbon nanotubes by surfactant Molecules in aqueous solution", *Langmuir*, vol. 23, no. 7, pp. 3646-3653, 2007.

<sup>60</sup> R. Rastogi, R. Kaushal, S.K. Tripathi, A. Sharma, I. Kaur, L. Bharadwaj, "Comparative study of carbon nanotubes dispersion using surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 328, no. 2, pp. 421-428, 2008.

<sup>61</sup> Y. Kang, T.A. Taton, "Micelle-encapsulated carbon nanotubes: A route to nanotube composites", *Journal of American Chemical Society*, vol. 125, no. 19, pp. 5650-5651, 2003.

<sup>62</sup> M. kimura, N. Miki, N. Adachi, Y. Tatewaki, K. Ohta, H. Shirai, "Organization of single-walled carbon nanotubes wrapped with liquid-crystalline  $\pi$ -conjugated oligomers", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 8, pp. 1086-1092, 2009.

<sup>63</sup> A. Star, J.F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E.W. Wong, X. Yang, S.W. Chung, H. Choi, J.R. Health, "Preparation and properties of polymer-wrapped single-walled carbon nanotubes", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, no. 9, pp. 1721-1725, 2001.

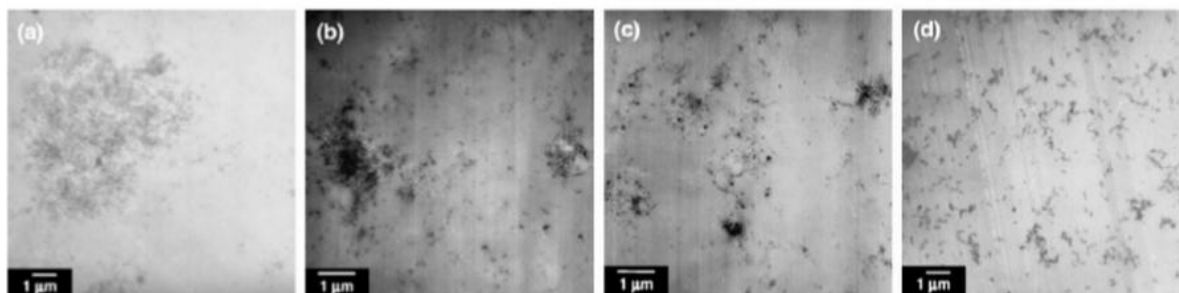
<sup>64</sup> J. Feng, J. Sui, W. Cai, Z. Gao, "Microstructure and mechanical properties of carboxylated carbon nanotubes/poly composite", *Journal of Composite Materials*, vol. 42, no. 16, pp. 1587-1595, 2008.

<sup>65</sup> (2014) Obtenido de <http://www.exakt.de/EXAKT-Three-Roll-Mil.38+M52087573ab0.0.html#c416>

transmitidos a los aglomerados consiguiendo su disgregación<sup>66 67</sup>. El grado de dispersión se controla electrónicamente mediante la velocidad angular de los rodillos y la distancia entre ellos. Gracias a este equipo, se obtienen dispersiones homogéneas y uniformes evitando la formación de macroagregados debido a las fuerzas de van der Waals<sup>68 69</sup>. Se ha reportado que el uso de la calandra de tres rodillos presenta ventajas significativas en nanotecnología y en nuestro caso concreto, en materiales poliméricos que incorporan nanotubos de carbono<sup>70 71 72</sup>.

La principal ventaja de este proceso es que no existe el riesgo de que los nanotubos de carbono sufran degradación (al contrario de lo que podría ocurrir con la aplicación de ultrasonidos), conservando su elevada relación de aspecto. A su vez, el control de la velocidad de los rodillos y la separación entre ellos, permite alcanzar el grado de dispersión deseado.

En la Figura 6, se muestra a modo de ejemplo visual, los resultados en la dispersión de un nanocompuesto en función de la distancia entre rodillos.



**Figura 6.** Desarrollo de la estructura de un nanocompuesto según diferentes dimensiones del hueco entre rodillos: a) 50μm, b) 20 μm, c) 10μm, d) 5μm<sup>73</sup>.

<sup>66</sup> T. Chou, L. Gao, E. Thostenson, Z. Zhang, J. Byun, "An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites", *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 1-19, 2010.

<sup>67</sup> M. Sánchez, J. Rams, M. Campo, A. Jiménez-Suárez, A. Ureña, "Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique", *Composites: Part B*, vol. 42, pp. 638-644, 2011.

<sup>68</sup> B. Fiedler, F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, M.C.M. Nolte, K. Schulte, "Fundamental aspects of nano-reinforced composites", *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 16, pp. 3115-3125, 2006.

<sup>69</sup> E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou, "Nanocomposites in context", *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 3, pp. 491-516, 2005.

<sup>70</sup> F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, "Critical consideration of the potential of carbon nanotubes as structural modifiers for epoxy matrix composites", *Polymer Composites Section 15*, 2002.

<sup>71</sup> F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study", *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 15-16, pp. 2300-2313, 2005.

<sup>72</sup> F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte, "Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites", *Composites Part A. Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, no. 11, pp. 1525-1535, 2005.

<sup>73</sup> T. Chou, L. Gao, E.T. Thostenson, Z. Zhang, J. Byun, "An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites", *Composites Science and Technology*, vol. 70, no. 1, pp. 1-19, 2010.

La segunda cuestión a tener en cuenta en la preparación del nanocompuesto es la interacción interfacial entre los CNT y la matriz. Se requiere una interacción suficiente para poder explotar eficazmente las propiedades de los CNT y transmitir las a la matriz polimérica. En esta línea, estudios sobre la funcionalización ácida de CNT han mostrado la significativa mejora en la unión interfacial entre CNT y matrices poliméricas, dando una interacción nanotubo-polímero más fuerte<sup>74 75 76 77 78 79 80</sup>.

## 2.4 Apantallamiento electromagnético y materiales nanocompuestos aplicables.

Las radiaciones electromagnéticas que influyen de manera perjudicial se denominan EMI (*ElectroMagnetic Interference*) y se basan en la transmisión de energía electromagnética mediante radiación o conducción desde un emisor a un receptor. El apantallamiento consiste en utilizar materiales conductivos para reducir las EMI mediante mecanismos de reflexión o absorción. Cualquier superficie situada entre el emisor y el receptor disminuye o atenúa la intensidad de la interferencia.

Para estudiar la bondad de apantallamiento, se utiliza el parámetro de eficacia de apantallamiento SE (*Shielding Effectiveness*). Es una medida que expresa la reducción de EMI que puede lograr un material a una frecuencia específica y se expresa en decibelios (dB)<sup>81</sup>.

$$SE(dB) = 20 \log \frac{E_0}{E_t} \quad (1)$$

<sup>74</sup> J. Gao, B. Zhao, M. Itkis, E. Bekyarova, H. Hu, V. Kramak, A. Yu, R. Haddon, "Chemical engineering of the single-walled carbon nanotube-nylon 6 interface", *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, no. 23, pp. 7492-7496, 2006.

<sup>75</sup> G. Sui, W. Zhong, X. Yang, Y. Yu, S. Zhao, "Preparation and properties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotubes", *Polymers Advanced Technologies*, vol. 19, no. 11, pp. 1543-1549, 2008.

<sup>76</sup> SM. Yuen, C. Ma, "Morphological, electrical, and mechanical properties of multiwall carbon nanotube/polysilsesquioxane composite", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, no. 3, pp. 2000-2007, 2008.

<sup>77</sup> SM. Yuen, C. Ma, C. Chuang, K. Yu, S. Wu, C. Yang, M. Wei, "Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites", *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 3, pp. 963-968, 2008.

<sup>78</sup> A. Rasheed, H. Chae, S. Kumar, M. Dadmun, "Polymer nanotube composites: Correlating intermolecular interaction to ultimate properties", *Polymer*, vol. 47, no. 13, pp. 4734-4741, 2006.

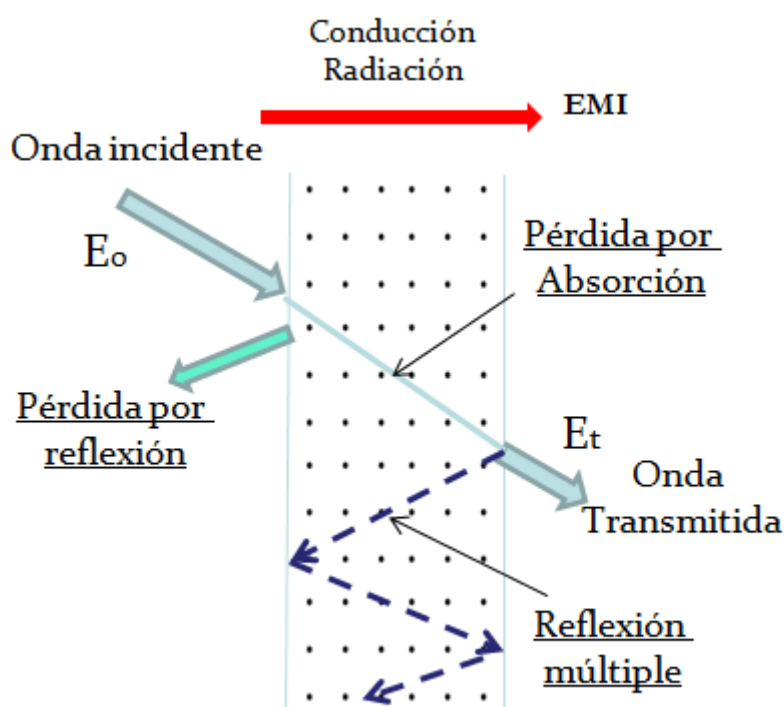
<sup>79</sup> N. Sahoo, Y. jung, H. Yoo, J. Cho, "Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 207, no. 19, pp. 1773-1780, 2006.

<sup>80</sup> S. Shi, K. Lau, "Mechanical and thermal behavior of a polymer composite reinforced with functionalized carbon nanotubes", *Key Engineering Materials*, vol. 334-335, pp. 705-708, 2007.

<sup>81</sup> M. Al-Saleh, U. Sundararaj, "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites". *Carbon*, vol. 47, no. 7, pp. 1738-1746, 2009.

En donde  $E_0$  es el módulo del campo incidente en ausencia de apantallamiento y  $E_t$  es el campo transmitido a través del material apantallante.

La eficacia de apantallamiento depende principalmente del tipo de material, de manera que la radiación incidente sobre él es reflejada, absorbida o transmitida<sup>82</sup> (Figura 7).



**Figura 7.** Esquema de la eficacia de apantallamiento EMI y los mecanismos de reflexión, absorción y reflexión múltiple<sup>83</sup>.

La reflexión es un mecanismo de apantallamiento en el que la onda electromagnética choca con el material y parte de ella se refleja cambiando de dirección. Es importante que existan cargas móviles (electrones o huecos) que interactúen con el campo electromagnético incidente para que el material pueda reflejar la radiación. Por este motivo, los materiales conductores eléctricos son buenos apantallantes por reflexión. Las pérdidas por reflexión se expresan mediante el cociente de la conductividad eléctrica relativa y la permeabilidad magnética relativa ( $\sigma_r/\mu_r$ ).

<sup>82</sup> X. Tong, "Advanced materials and design for electromagnetic interference shielding", Taylor and Francis Group, 2009.

<sup>83</sup> M. Crespo, "Nanomateriales para el apantallamiento electromagnético: preparación de nanopartículas de Permalloy mediante microemulsiones", Proyecto Fin de Máster, Universidad Carlos III de Madrid, 2010.

La absorción es otro mecanismo de apantallamiento. En él, la radiación es atenuada por el material apantallante, de tal manera que la onda electromagnética incidente se dispersa dentro de él en forma de calor gracias al efecto Joule. Para que esta absorción sea relevante, el material debe tener dipolos eléctricos o magnéticos que interactúen con la radiación. Los dipolos magnéticos son característicos de materiales con alta permeabilidad magnética. Esta permeabilidad es una propiedad intrínseca del material que se puede mejorar mediante la reducción de dominios magnéticos o del tamaño de partícula<sup>84</sup>. Las pérdidas por absorción aumentan con la frecuencia y son función del producto de la conductividad eléctrica y la permeabilidad magnética relativas ( $\sigma_r \cdot \mu_r$ ). De los diferentes tipos de materiales magnéticos, los materiales magnéticos blandos son excelentes para la absorción debido a su alta permeabilidad.

El tercer mecanismo de apantallamiento es la reflexión múltiple. Se produce cuando la onda es reflejada por las diferentes superficies o interfases del material apantallante, por lo que representa las reflexiones internas dentro del material. Para el tipo de material que se emplea en este trabajo, la reflexión múltiple la podemos obviar como bien explican Al-Saleh y Sundaraj (2009)<sup>81</sup> en sus estudios previos. En ellos, se expone que si el material apantallante es más grueso que la profundidad de la piel, la onda reflejada desde la superficie interna será absorbida, y la reflexión múltiple se puede ignorar. En el caso contrario, la reflexión múltiple disminuirá el apantallamiento global EMI.

La radiación electromagnética de altas frecuencias sólo penetra en la región superficial del material. La profundidad de material necesaria para que el campo incidente decrezca 9 dB aproximadamente es conocida como "espesor de piel" y está definida por la expresión<sup>80</sup>:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \sigma}} \quad (2)$$

Dónde:       $\delta$ :      Espesor.  
                  $f$ :      Frecuencia.  
                  $\mu$ :      Permeabilidad magnética.  
                  $\sigma$ :      Conductividad eléctrica.

En la fórmula (2), podemos apreciar que el espesor de la piel es inversamente proporcional a la frecuencia de radiación, y dado que nos interesa absorber frecuencias en el rango de gigahercios (GHz), las dimensiones adecuadas deben ser del orden del

---

<sup>84</sup> D. Peddis, C. Cannas, A. Mussinu, G. Piccaluga, "Magnetism in Nanoparticles: Beyond the Effect of particle Size". *Chemistry- A European Journal*, vol. 15, no. 32, pp. 7822-7829, 2009.



nanómetro<sup>85</sup>, ya que es un tamaño del orden de la longitud de onda de la radiación. Los materiales adecuados para esta aplicación son aquellos que poseen gran superficie específica y alta permeabilidad<sup>86</sup>, por tanto, los materiales convencionales no son útiles para este tipo de apantallamiento.

Los nanocompuestos que incorporan nanopartículas magnéticas en matrices poliméricas responderían bien ante estas exigencias<sup>87</sup>. Por esta razón, en nuestro trabajo se incorporan nanopartículas de magnetita a la superficie de los nanotubos, con el objetivo de combinar propiedades magnéticas y eléctricas para lograr un mejor apantallamiento global.

---

<sup>85</sup> D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa, M. Takahashi, "Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic polymer-Application of superparamagnetism", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, no. 7, pp. 746-749, 2009.

<sup>86</sup> H. Sokrollahi, K. Janghorban, "Soft magnetic composite materials". *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 189, no. 1, pp. 1-12, 2007.

<sup>87</sup> S. Geetha, S. Kumar, R. Chepuri, M. Vijayan, D. Trivedi, "EMI Shielding: methods and materials-A Review", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 2073-2086, 2009.

## **CAPÍTULO III**

### **MATERIALES, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

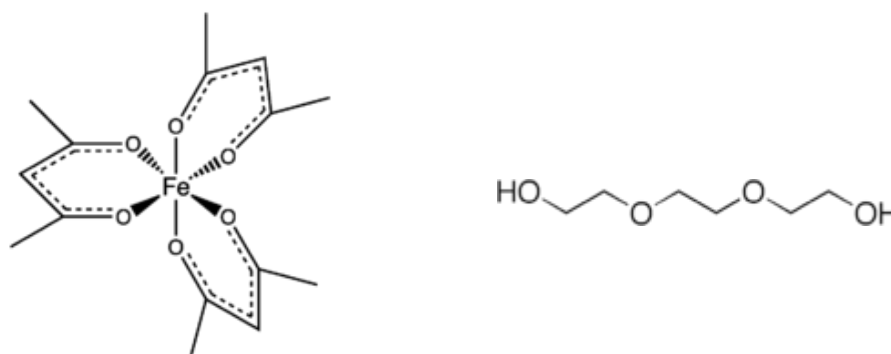
#### **3.1 Materiales**

Los nanotubos elegidos para la realización de este trabajo son nanotubos de carbono comerciales de pared múltiple (*MWCNT*) suministrados por la casa BAYER.

Como matriz para la incorporación del refuerzo de nanotubos, se eligió una pintura blanca de base acuosa (Esmalte Acrylic Satinado de la marca Bruguer). Esta pintura permitía apreciar la homogeneidad de las dispersiones gracias al contraste de color con los nanotubos (negros).

Para la oxidación se empleó una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$  3:1 v/v, Sigma Aldrich)<sup>88 89</sup>.

Como precursor para la decoración superficial de los nanotubos con nanopartículas de magnetita se utilizó un complejo de coordinación de hierro, el Tris (acetilacetonato) de hierro III ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 99%, Sigma Aldrich, Tf=179 °C). Es un compuesto paramagnético con un aspecto rojizo que se disuelve en disolventes orgánicos. En este caso, lo disolvemos en Trietilenglicol (TREG, Sigma Aldrich) que es un disolvente incoloro e inodoro<sup>90</sup>.



**Figura 8.** Estructura química del  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (izda) y del TREG (dcha)<sup>89</sup>.

<sup>88</sup> (2014). Obtenido de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/320501?lang=es&region=ES>

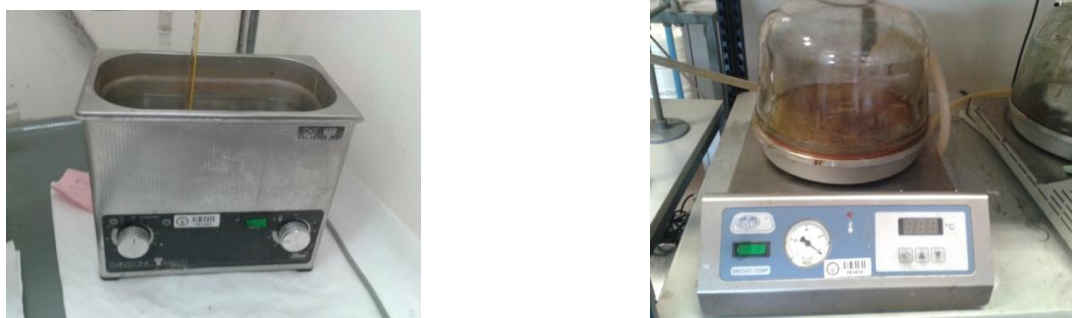
<sup>89</sup> (2014). Obtenido de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/309079?lang=es&region=ES>

<sup>90</sup> (2014). Obtenido <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/110175?lang=es&region=ES>.

### 3.2 Oxidación y decoración de CNT con nanopartículas de magnetita

La oxidación se realiza mediante dispersión en una disolución ácida<sup>54</sup> compuesta por 500 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  3:1 v/v a la que se añaden 500 mg de CNT (1 mg por ml de disolución), manteniéndola en un baño de ultrasonidos (Figura 9 izda) durante 2 horas, renovando el agua cada 15 minutos para minimizar el daño que se pueda producir en los nanotubos por exceso de calor. Una vez terminada, la disolución se enfría, se filtra y se lava con agua desionizada o destilada hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, los nanotubos se secan al vacío (Figura 9 dcha) a una temperatura aproximada de 80 °C.

Este proceso se repitió varias veces hasta conseguir la cantidad deseada de nanotubos oxidados (4 gramos, de los cuales 2 gramos se decorarán con magnetita).



**Figura 9.** Baño ultrasonidos (izda) y máquina de vacío (dcha) del laboratorio UC3M.

Una vez obtenidos los nanotubos oxidados, se procede a la decoración superficial con nanopartículas de magnetita. En nuestro caso, decoraremos los CNT con nanopartículas de magnetita siguiendo el método estudiado previamente por JiaqiWan<sup>91</sup> consistente en descomposición de alta temperatura.

El procedimiento consiste en la dispersión del precursor  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  y los nanotubos oxidados en el disolvente trietilenglicol (TREG) y elevar su temperatura hasta 278 ° C. Se eligió este disolvente (TREG) y no otro teniendo en cuenta los estudios previos realizados por Cai y Wan (2007)<sup>92</sup>. Éstos concluyen que la reacción en TREG produce nanopartículas de magnetita no aglomeradas y uniformes, con buena dispersión en agua, y a su vez, con un comportamiento superparamagnético.

<sup>91</sup> J. Wan, W. Cai, J. Feng, X. Meng, E. Liu, (2007), "In situ decoration of carbon nanotubes with nearly monodisperse magnetite nanoparticles in liquid polyols", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 1188-1192, 2007.

<sup>92</sup> W. Cai, J. Wang, "Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols", *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 305, no. 2, pp. 366-370, 2007.

Las cantidades que vamos a manejar son por cada 500 mg de nanotubos de carbono oxidados, 1 g de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  + 150 ml de TREG.

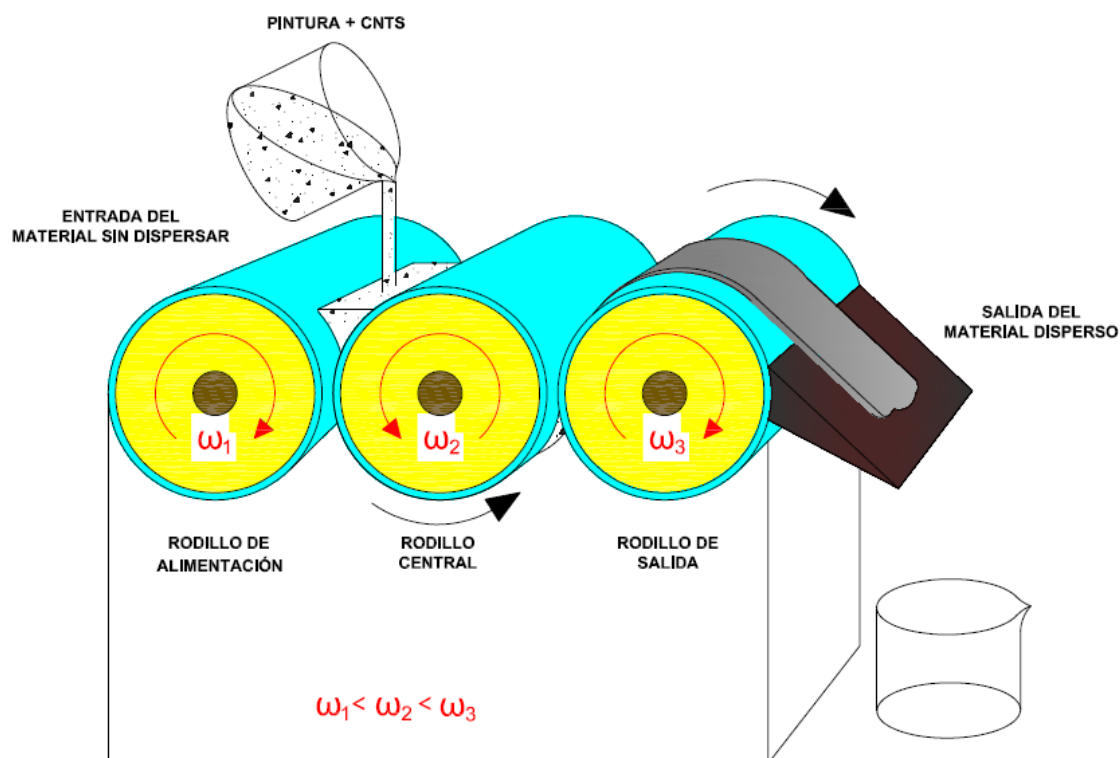
Inicialmente, se toman los nanotubos oxidados y se dispersan en 150 ml de TREG mediante baño ultrasónico durante 10 minutos. Una vez dispersos los nanotubos oxidados, se añade lentamente el  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  bajo agitación magnética y atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, el proceso controlado por ordenador, consiste en elevar la temperatura de la mezcla, con una velocidad de 3 °C/min, hasta los 278 °C donde se mantendrá durante 30 minutos; tiempo tras el cual se deja enfriar hasta volver a temperatura ambiente. Una vez concluido el proceso computarizado, y de forma análoga al proceso de oxidación, el resultado se filtra, lava y seca al vacío.

### 3.3 Preparación del recubrimiento (*nanopintura*).

Como se ha comentado previamente, la clave para la obtención de un nanocompuesto con buenas propiedades electromagnéticas, depende principalmente de un buen grado de dispersión de los nanotubos en la matriz. Para ello, se utilizaron dos métodos de dispersión, con el fin de elegir el más óptimo a la hora de conseguir una dispersión homogénea. Éstos fueron, por un lado, la agitación mecánica y por el otro, el empleo de la mezcladora de tres rodillos o calandra. En ambos métodos, la mezcla de nanotubos y pintura fue inicialmente sometida a un baño de ultrasonidos.

El método inicial consistió en la preparación de muestras añadiendo diferentes cantidades de nanotubos en la pintura blanca. Estas muestras se mantuvieron durante 1-2 minutos aproximadamente en un baño de ultrasonidos y acto seguido se les aplicó agitación mecánica para complementar la dispersión. Una vez realizado el nanocompuesto, fue aplicado sobre una superficie lisa dejándolo secar a temperatura ambiente.

El segundo método se basa en la utilización de la calandra o mezcladora de tres rodillos EXAKT 80E/250 de EXAKT Apparatebau GmbH & Co.KG disponible en el laboratorio de la UC3M. Como se ha comentado en el apartado 2.3, este equipo consta de 3 rodillos (rodillo de alimentación, rodillo central y rodillo de salida) cuyas velocidades y separación entre ellos se controlan electrónicamente para optimizar el grado de dispersión (Figura 10).



**Figura 10.** Funcionamiento y partes de la mezcladora de tres rodillos o calandra.

La mezcla (nanotubos y pintura) se deposita, a temperatura ambiente, en la separación entre el primer rodillo y el central. En este primer paso, la mezcla sufre una primera dispersión en la intersección de los dos primeros rodillos y seguidamente se transporta a la segunda brecha, donde la mezcla se dispersa en el grado deseado de finura. Por último, el producto se recoge en la rampa de raspado como se muestra en la Figura 10. Las distancias entre rodillos empleadas fueron de 120  $\mu\text{m}$  entre el rodillo de alimentación y el central, y de 40  $\mu\text{m}$  entre el central y el rodillo de salida. Bajo estos parámetros, se realizaron 6 ciclos aumentando la velocidad de los rodillos entre 90 y 180 r.p.m.

Siguiendo el mismo protocolo, se prepararon 24 dispersiones divididas en CNT:Ox y CNT:Mag, con cargas de nanotubos en peso que van desde el 0% hasta el 10% (Tabla 1). Hay que destacar que las muestras con magnetita presentarán menor número de nanotubos que sus homólogas sin magnetita debido a la densidad de la magnetita y a que el porcentaje en peso se halló con la masa total (nanotubos de carbono + nanopartículas de magnetita). A todas las mezclas se le añadieron 6 ml de agua destilada para disminuir su viscosidad y evitar una excesiva adherencia en los rodillos. Debido a esto, se generaron algunas burbujas en las muestras con menor carga de nanotubos a causa de tener un mayor porcentaje de agua en la mezcla. Estas burbujas fueron eliminadas mediante una desgasificación al vacío a 35 °C.

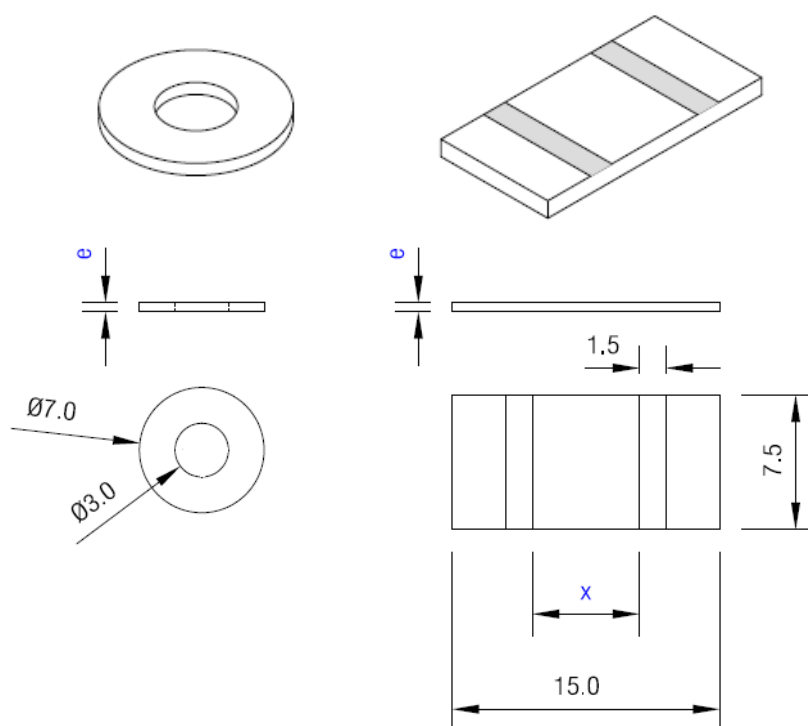
<i>CNT:Ox</i>			<i>CNT:Mag</i>		
% en peso	$m_{pintura} (g)$	$m_{CNT-Ox} (g)$	% en peso	$m_{pintura} (g)$	$m_{CNT-Mag}(g)$
0.01 %	4.0500	0.0004	0.01 %	4.0060	0.0004
0.12 %	4.0040	0.0050	0.12 %	4.0089	0.0048
0.23 %	4.0052	0.0091	0.23 %	4.0161	0.0092
0.34 %	4.0025	0.0137	0.34 %	4.0313	0.0137
0.45 %	4.0147	0.0181	0.45 %	4.0514	0.0183
0.56 %	4.0001	0.0231	0.56 %	4.0095	0.0225
0.67 %	4.0230	0.0268	0.67 %	4.0004	0.0269
0.78 %	4.0103	0.0378	0.78 %	4.0300	0.0317
0.89 %	4.0091	0.0315	0.89 %	4.0167	0.0368
1 %	4.0104	0.0405	1 %	4.0058	0.0404
5 %	4.0966	0.2156	5 %	4.0419	0.2140
10 %	4.0075	0.4451	10 %	4.0114	0.4457

**Tabla 1.** Masas reales de pintura y nanotubos necesarias para cada muestra en función de la concentración en peso. De izquierda a derecha CNT oxidados y CNT con magnetita, de arriba a abajo composiciones de 0.01a 10% en peso.

Por último, las diferentes mezclas se depositaron en un molde de teflón realizado en el laboratorio con geometría circular de 4.5 cm de diámetro y 1 mm de espesor dejándolas secar a temperatura ambiente, con el fin de preparar probetas para medir propiedades electromagnéticas.

Una vez obtenidas todas las muestras, se mecanizaron las probetas para su posterior caracterización. La geometría de éstas fue de dos tipos: discos con diámetro externo de 7 mm, diámetro interno de 3 mm y espesor variable según la muestra; y probetas rectangulares de 7,5 mm de largo y 15 mm de ancho. Las probetas con geometría rectangular se prepararon para estudiar la conductividad superficial en corriente continua y así poder hallar el límite de percolación. Por su parte, los discos se prepararon con el fin de estudiar el apantallamiento electromagnético y la conductividad transversal en corriente alterna mediante el analizador de redes.

En la Figura 11 y en la Tabla 2, se representa la geometría de las diferentes probetas. Respecto a las probetas rectangulares, se diferencian dos franjas en su superficie, las cuales fueron realizadas con pintura de plata para facilitar la medida de la conductividad superficial entre las mismas.



**Figura 11.** Geometría de las probetas. Izquierda: discos de 7 y 3 mm de diámetro exterior e interior respectivamente preparados para medir apantallamiento. Derecha: probetas rectangulares de 15 mm de largo por 7.5 mm de ancho preparados para medir conductividad.

CNT-Ox			CNT-Mag		
% en peso	$e$ (mm)	$x$ (mm)	% en peso	$e$ (mm)	$x$ (mm)
0.01 %	0.34	5.57	0.01 %	0.26	5.96
0.12 %	0.17	5.63	0.12 %	0.38	5.83
0.23 %	0.27	5.57	0.23 %	0.28	5.51
0.34 %	0.33	5.66	0.34 %	0.29	5.98
0.45 %	0.18	5.70	0.45 %	0.31	6.04
0.56 %	0.18	5.82	0.56 %	0.43	5.84
0.67 %	0.15	5.88	0.67 %	0.23	6.14
0.78 %	0.32	6.01	0.78 %	0.35	5.60
0.89 %	0.11	5.80	0.89 %	0.27	5.48
1 %	0.26	5.22	1 %	0.26	5.37
5 %	0.18	5.56	5 %	0.26	5.93
10 %	0.33	5.80	10 %	0.23	5.86

**Tabla 2.** Espesor ( $e$ ) y distancia entre electrodos ( $x$ ) de las probetas preparadas. De izquierda a derecha CNT oxidados y CNT con magnetita, de arriba a abajo composiciones de 0.01 a 10% en peso.

### 3.4 Técnicas de caracterización utilizadas

#### 3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se emplea para evaluar la cristalinidad y estructura de los materiales. Se basa en el fenómeno de dispersión que se da al exponer una sustancia cristalina a un haz de rayos X de una determinada longitud de onda. Los rayos X incidentes interactúan con el material irradiado y parte de esta radiación se desvía de su dirección original, aportando información sobre la posición y tipo de átomos encontrados.

Esta técnica tiene como objetivo fundamental el estudio de materiales sólidos cristalinos, tanto en forma de monocristal como de polvo cristalino. Puede proporcionar información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de muestras cristalinas, basada en la descripción geométrica en términos de distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión, etc. También se puede obtener información sobre empaquetamientos, interacciones intermoleculares, etc.

El tamaño de dominio cristalino ( $\tau$ ), y la distancia interplanar ( $d$ ) se pueden hallar mediante la *ecuación de Scherrer*<sup>93</sup> y la *ley de Bragg*<sup>93</sup>, respectivamente. Ambas expresiones dependen del ángulo de difracción ( $\theta$ ):

$$\tau = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4)$$

El equipo utilizado en el laboratorio fue un difractómetro automático Philips X'Pert (Figura 12) con radiación K $\alpha$  cobre ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). Las condiciones de trabajo fueron de 40 KV y 40 mA con un rango de muestreo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ .



**Figura 12.** Difractómetro automático Philips X'Pert.

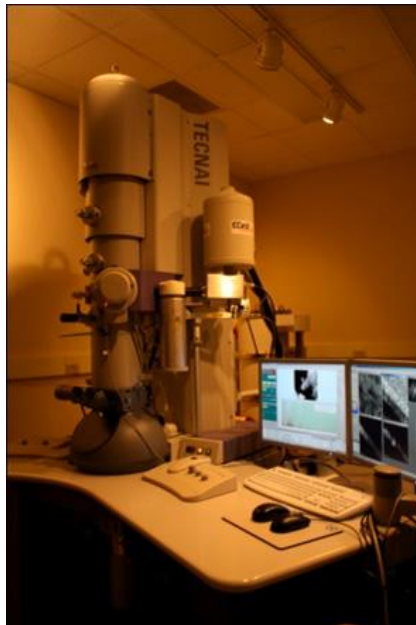
<sup>93</sup> B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", AddisonWesley, 2005.



### 3.4.2 Microscopía de transmisión de electrones (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se utilizó para analizar el tamaño de partícula y evaluar su grado de dispersión, usando un microscopio analítico Philips TECNAI - FEI operando a 200 kV (Figura 13).

En el microscopio electrónico de transmisión (TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc). El microscopio de transmisión de electrones emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.



**Figura 13.** *Microscopio analítico Philips TECNAI - FEI* <sup>94</sup>.

---

<sup>94</sup> Obtenido de [http://neon.mems.cmu.edu/fac/em/200kv\\_fei.html](http://neon.mems.cmu.edu/fac/em/200kv_fei.html)

### 3.4.3 Ensayo de sedimentación

El ensayo de sedimentación es un ensayo cualitativo y permite comprobar la estabilidad de los CNT en diferentes solventes. Para ello, se realizaron diferentes dispersiones de CNT:Ox y CNT:Mag en agua destilada y etanol (viales con 3 mg de CNT y 4 ml del solvente). Estos viales se sometieron a un baño de ultrasonidos durante 5 minutos y se mantuvieron en reposo a temperatura ambiente. Finalmente, se tomaron instantáneas en diferentes periodos de tiempo (20 minutos, 2 horas, 24 horas y una semana) para comparar el estado de dichas suspensiones con las de los nanotubos de carbono sin tratar<sup>95</sup>.

### 3.4.4 Conductividad en corriente continua (DC).

Las medidas de las propiedades eléctricas en corriente continua se realizaron mediante el multímetro digital HP 34401<sup>a</sup>. El método empleado consiste en tomar los valores de la resistencia de las probetas por contacto superficial en paralelo. Para ello, se colocaron dos electrodos de forma paralela a una distancia aproximada de 6 mm (distancia entre las franjas con pintura de plata). De este modo, los valores de la resistencia eléctrica permitieron la determinación de la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) mediante la siguiente expresión<sup>96</sup>:

$$\sigma = \frac{x}{A \cdot R} \quad (5)$$

Dónde  $x$  es la distancia entre electrodos (m),  $A$  la sección transversal de la muestra ( $m^2$ ) y  $R$  es la resistencia eléctrica (Ohm).

El estudio de la conductividad DC se completó haciendo un análisis del límite de percolación. Éste se llevó a cabo mediante la representación de la conductividad frente a la carga de relleno. El punto en el cual se observa un incremento considerable de la conductividad es el límite de percolación, que vendrá representado mediante la expresión<sup>97 98</sup>:

---

<sup>95</sup> F. Avilés, J.V.C.auch-Rodriguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas, "Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization", *Carbon*, vol. 47, no. 13, pp. 2970-2975, 2009.

<sup>96</sup> M.B. Heaney, "Electrical conductivity and resistivity", En J.G. Webster, *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, pp. 7-1-/7-14, CRC Press, 2003.

<sup>97</sup> V. Mironov, J. Kim, M. Park, S. Lim, W. Cho, "Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites", *Polymer testing*, vol. 26, no. 4, pp. 547-555, 2007.

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t \quad (6)$$

Dónde  $\sigma$  es la conductividad,  $\phi$  la fracción volumétrica de CNT,  $\phi_c$  la fracción volumétrica crítica y  $t$  el exponente crítico.

### 3.4.5 Eficiencia de apantallamiento electromagnético

El equipo utilizado para obtener el apantallamiento electromagnético fue un analizador de redes de dos puertos modelo Agilent ENA E5071 con una línea coaxial de 7 mm de diámetro (Figura 14).



**Figura 14.** Analizador de redes Agilent ENA E5071.

El analizador de redes es un instrumento capaz de analizar las propiedades asociadas con la reflexión y la transmisión de señales eléctricas, conocidas como parámetros de dispersión. Este equipo mide la cantidad de energía transmitida y reflejada ( $P_T$  y  $P_R$ ) cuando un material es irradiado con una energía incidente  $P_I$ <sup>44</sup>.

La eficiencia global de protección  $SE_T$ , se puede cuantificar como la suma de las pérdidas por reflexión, absorción y reflexión múltiple, como se muestra en la ecuación<sup>81</sup>.

$$SE_T(dB) = 20 \log \frac{\eta_0}{4\eta_s} + 20 \log \left( \exp \left( \frac{2d}{\delta} \right) \right) + 20 \log \left( 1 - \exp \left( \frac{2d}{\delta} \right) \right) \quad (7)$$

<sup>98</sup> I. Kim, A. Tannenbaum, R. Tannenbaum, "Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices", *Carbon*, vol. 49, no. 1, pp. 54-61, 2011.

Dónde	$\eta_0$ :	Impedancia del aire
	$\eta_s$ :	Impedancia del material
	$d$ :	Espesor de la muestra
	$\delta$ :	Espesor de la piel del material (parte de la capa del material conductor en la que se provoca la reflexión). Depende de la frecuencia ( $f$ ), la permitividad magnética ( $\mu$ ) y la conductividad ( $\sigma$ ) acorde con $\delta = (\pi f \mu \sigma)^{-1/2}$ .

El primer término de la ecuación hace referencia a las pérdidas por reflexión, las cuales dependen únicamente de las impedancias, mientras que los términos segundo y tercero dependen tanto del espesor del material como del de la piel<sup>44</sup>. Con respecto al tercer término, éste se desprecia cuando el espesor del material es significativamente mayor que el espesor de piel. De esta manera, de acuerdo con Al-Saleh y Sundaraj (2009)<sup>81</sup>, la ecuación se representa como una función de la conductividad ( $\sigma$ ) y la permeabilidad ( $\mu$ ) de la siguiente forma<sup>81</sup>:

$$SE_T(dB) = SE_R + SE_A = \left( 39,5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} \right) + (8,7d \sqrt{\pi f \mu \sigma}) \quad (8)$$

Cabe destacar que el término correspondiente a la reflexión no depende del espesor sino de  $(\sigma/\mu)$ , y el término absorción es una función de  $(\sigma \cdot \mu)$  y del espesor de la muestra.

Con la ayuda del analizador de redes, se pueden calcular las contribuciones de apantallamiento a partir de los parámetros de dispersión  $|S_{11}|^2$  y  $|S_{21}|^2$ . Las relaciones entre estos parámetros con la transmisión y las pérdidas por reflexión y absorción están dadas por las siguientes ecuaciones (método de Nicolson-Ross<sup>99</sup>).

$$SE_T(dB) = 10 \log \frac{P_I}{P_T} = 10 \log \frac{1}{|S_{21}|^2} \quad (9)$$

$$SE_R(dB) = 10 \log \frac{P_I}{P_I - P_T} = 10 \log \frac{1}{1 - |S_{11}|^2} \quad (10)$$

<sup>99</sup> L. Deng, M. Han, "Microwave absorbing performances of multiwalled carbon nanotube composites with negative permeability", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 023119, 2007.

$$SE_A(dB) = 10 \log \frac{P_I - P_R}{P_T} = 10 \log \frac{1 - |S_{11}|^2}{|S_{21}|^2} \quad (11)$$

Estos parámetros se utilizaron para calcular la permeabilidad magnética, la permitividad dieléctrica y la eficiencia de apantallamiento de las pinturas preparadas, en un rango de frecuencias de 0,5 a 18 GHz.

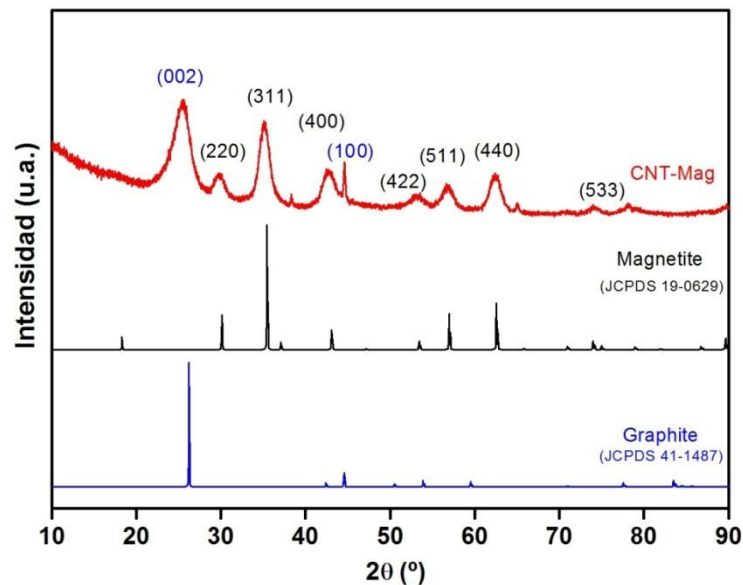
## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 4.1 Caracterización del refuerzo: CNT oxidados y CNT decorados con magnetita.

##### 4.1.1 Difracción de rayos X (DRX) y Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM).

Una vez terminada la síntesis de los nanotubos de carbono, se procedió al estudio de sus propiedades. En primer lugar, se utilizó la difracción de rayos X (DRX) para poder confirmar la estructura cristalina de los nanotubos y las nanopartículas de magnetita.



**Figura 15.** DRX de los CNT decorados con magnetita. Planos cristalográficos de los CNT (negro) y de la magnetita (azul).

En la Figura 15, se muestra el patrón de difracción obtenido. Se puede apreciar como los picos característicos concuerdan con la fase cristalográfica del grafito y la magnetita, cuyas tarjetas de identificación son JCPDS 41-1487 y JCPDS 19-0629 respectivamente. El difractograma presenta dos picos a ángulos de difracción de  $25.9^\circ$  y  $44.6^\circ$ , que corresponden con los planos cristalográficos (002) y (100) de la estructura

hexagonal gráfica de los nanotubos. Respecto a magnetita, los picos en 30.0 / 35.6 / 42.9 / 53.2 / 57.0 y 62.7 concuerdan con los planos cristalográficos (220) / (311) / (400) / (422) / (511) y (440), los cuales evidencian una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC)<sup>91 92</sup>. La concordancia de los picos con los patrones estándar es un indicativo de que el proceso experimental en la incorporación de las nanopartículas de magnetita no tiene ningún efecto apreciable sobre la estructura cristalina.

Mediante la *ecuación de Scherrer* (3) y a partir del pico más intenso (311), se calculó el tamaño de dominio cristalino ( $\tau$ ), donde  $\lambda$  es la longitud del haz incidente ( $K_{\alpha_{Cu}} = 0,1540598$  nm),  $\beta$  la anchura a media altura del pico y  $\theta$  el ángulo de difracción ( $2\theta = 35.6^\circ$ ).

$$\tau = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

La distancia interplanar ( $d$ ) se halló a partir de la *ley de Bragg* (4) con un orden de difracción  $n = 1$ .

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4)$$

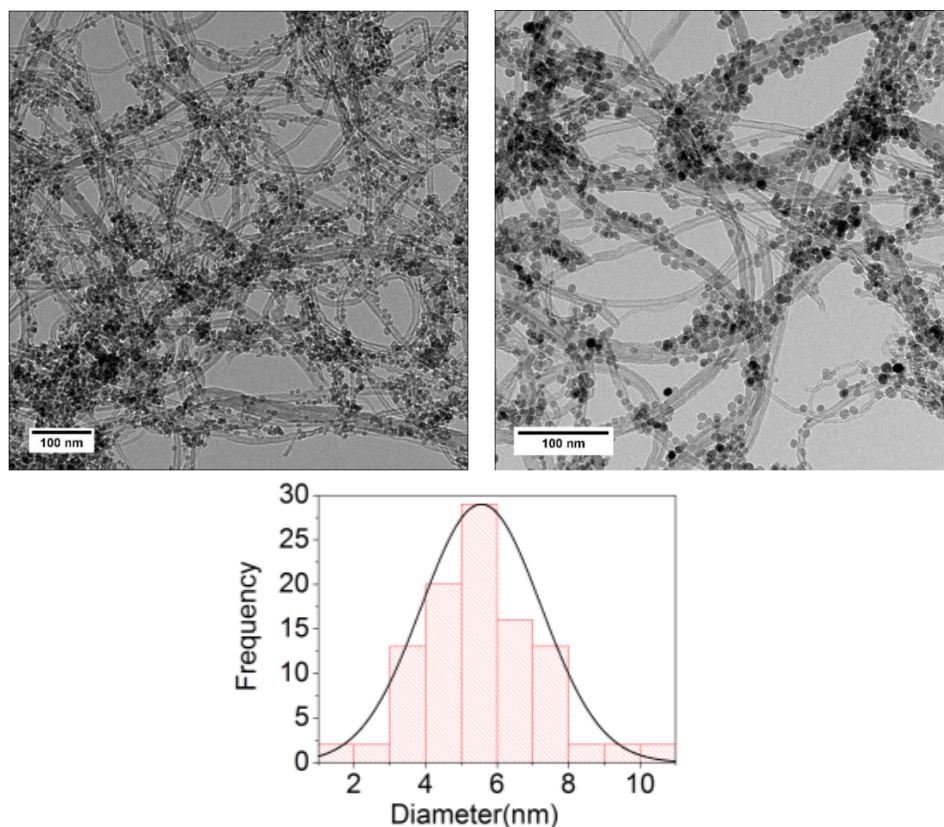
Para una estructura con simetría cúbica (propia de las nanopartículas de magnetita), se puede calcular el parámetro de red ( $a$ ) a partir de la distancia interplanar ( $d$ ) y de los índices de Miller ( $h, k, l$ ) a través de la siguiente expresión<sup>100</sup>:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \sin \theta \quad (12)$$

Sustituyendo los valores adecuados se obtiene un valor de tamaño cristalino  $\tau = 5.95$  nm y de parámetro de red  $a = 0.844$ . Este valor, junto con el ancho de los picos del difractograma, indica que los cristales de magnetita resultantes son significativamente pequeños.

Como complemento a la información de DRX, se realizó un análisis mediante microscopía de transmisión de electrones (TEM) para poder analizar el tamaño de las nanopartículas de magnetita y su adhesión a los nanotubos. En la Figura 16, se muestran las imágenes obtenidas por TEM y la distribución de diámetros. Se puede apreciar una distribución aleatoria de nanotubos con una elevada densidad de nanopartículas. Esto puede ser debido al método de oxidación por disolución ácida, que al ser un método agresivo y con una alta funcionalización superficial<sup>55</sup> provoca que la magnetita se adhiera con mayor facilidad. Además, se puede hallar el tamaño medio de partícula realizando una distribución de tamaños (Figura 16 inferior).

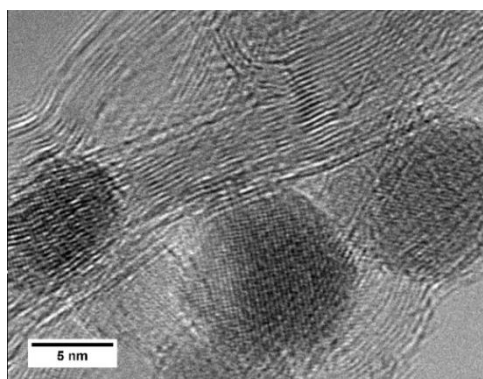
<sup>100</sup> (2014). Obtenido de [http://www.unedcervera.com/c3900038/ciencia\\_materiales/indices\\_miller.html](http://www.unedcervera.com/c3900038/ciencia_materiales/indices_miller.html)



**Figura 16.** Imágenes TEM y distribución de tamaños de los CNT:Mag.

La distribución de tamaños mediante el análisis de imagen se realizó midiendo el radio de aproximadamente 100 nanopartículas de distintas zonas de la muestra. A través de estas mediciones, se halló un valor de diámetro promedio de  $5.61 \pm 0.9$  nm con valores comprendidos entre 3 y 8 nm. Este valor es muy próximo al hallado mediante el análisis DRX (5.95 nm), lo que indica que cada partícula es un único cristal.

En la Figura 17, se muestra una imagen TEM de alta resolución (HRTEM), que permite observar las nanopartículas de magnetita de forma aislada. En ella, se pueden diferenciar los planos cristalográficos, lo que corrobora la cristalinidad de las nanopartículas.



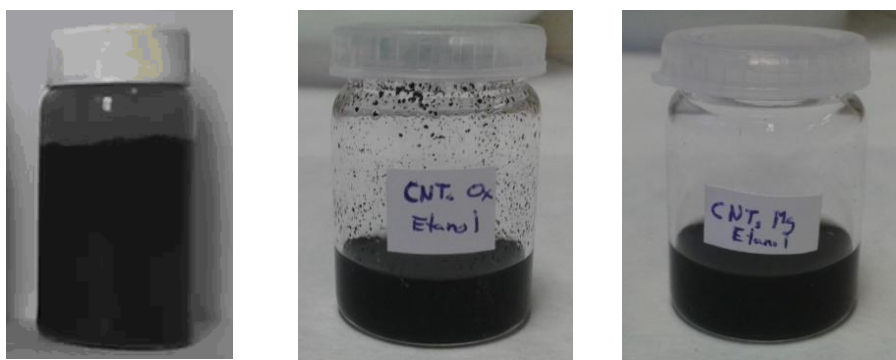
**Figura 17.** Imagen HRTEM de nanopartículas de magnetita.



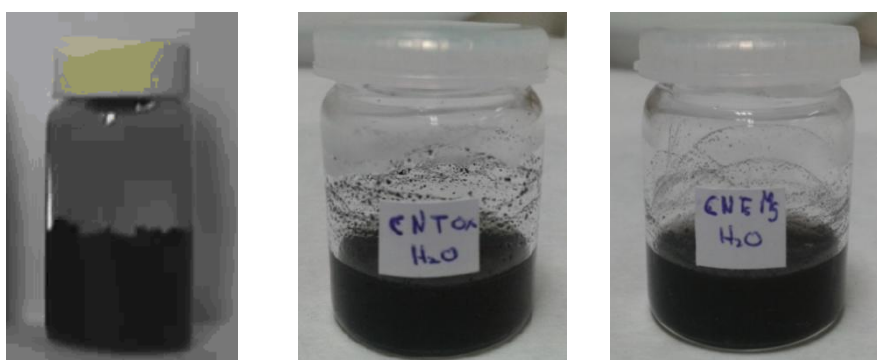
En nuestro caso, el tamaño de partícula observado previamente tanto en DRX como en TEM, se encuentra por debajo del valor crítico (50nm) reportado por anteriores estudios<sup>7 8 101</sup>, lo que demuestra que los nanotubos decorados con magnetita presentarán un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.

#### 4.1.2 Estabilidad de las suspensiones.

Como paso previo a la obtención del nanocompuesto final, se comprobó la estabilidad de las suspensiones en diferentes solventes. En las Figuras 18 y 19, se observan las suspensiones en etanol y agua destilada después de 24 horas. Las diferentes dispersiones presentaron un estado similar desde la media hora después de su elaboración hasta la última instantánea tomada después de una semana.



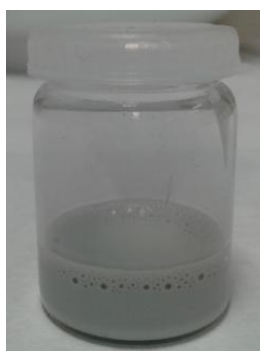
**Figura 18.** *Dispersión en etanol de CNT sin tratar (izda), CNT:Ox (centro) y CNT:Mag (dcha). Instantánea tomada después de 24 horas.*



**Figura 19.** *Dispersión en H<sub>2</sub>O de CNT sin tratar (izda), CNT:Ox (centro) y CNT:Mag (dcha). Instantánea tomada después de 24 horas.*

<sup>101</sup> (2014). Obtenido de <http://www.olharnano.com/artigos/4001/20001/Entenda-as-nanopart%C3%ADculas-superparamagn%C3%A9ticas>.

Se puede apreciar como la suspensión con nanotubos sin tratar presenta una gran sedimentación después de 24 horas, hecho que no ocurre con los nanotubos funcionalizados. Esto demuestra que la oxidación de los CNT y la decoración superficial con magnetita mejoran considerablemente la estabilidad de las suspensiones en solventes polares, y previsiblemente facilitará la dispersión en la pintura. Además, se puede apreciar que los nanotubos decorados con magnetita son estables y se dispersan ligeramente mejor. Este hecho se le atribuye a la influencia del TREG (Trietilenglicol), debido a que durante el proceso de síntesis, se produce la adsorción de una capa de TREG con carácter hidrófilo en las nanopartículas de magnetita. Esto consolidó la elección de la pintura de base acuosa y la adición de agua destilada para mejorar la dispersión de los nanotubos en la matriz (Figura 20).



**Figura 20.** *Dispersión de CNT en pintura blanca con agua destilada.*

## **4.2 Caracterización de los nanocompuestos (pinturas).**

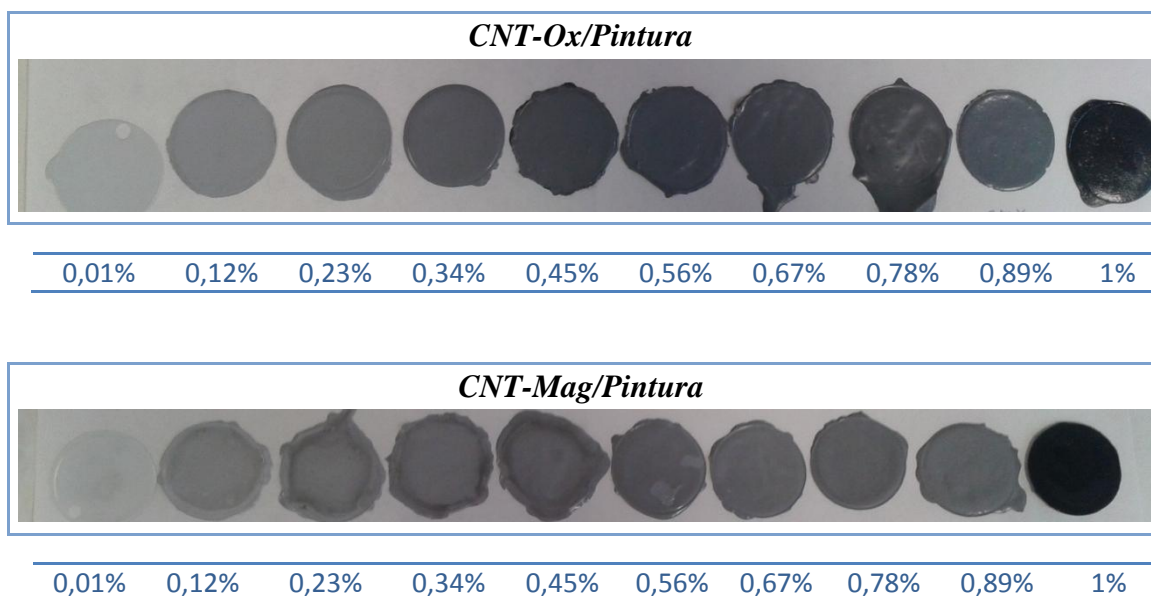
### **4.2.1 Nanocompuestos preparados.**

Como se ha comentado en el apartado 3.3, se prepararon pinturas mediante dos métodos de dispersión con el fin de compararlos y elegir el más adecuado. Con el método basado en la agitación mecánica no se logró obtener dispersiones homogéneas, por lo que todas las pinturas preparadas mostraban grandes aglomeraciones perceptibles a simple vista. Sin embargo, el método basado en la mezcladora de tres rodillos aportó un grado de dispersión a las pinturas considerablemente superior. En la Figura 21, se muestran dos pinturas obtenidas mediante ambos métodos a modo de comparación. Se representan las pinturas con nanotubos oxidados debido a que presentan menor solubilidad que los decorados con magnetita y se pueden apreciar mejor las aglomeraciones.



**Figura 21.** Izquierda: pintura no homogénea obtenida mediante agitación mecánica. Derecha: pintura homogénea obtenida mediante la mezcladora de 3 rodillos. Ambas muestras contienen un 0.34% en peso de nanotubos oxidados.

Finalmente, se obtuvieron las siguientes pinturas con la ayuda de la calandra o mezcladora de tres rodillos y secadas a temperatura ambiente. Todas las muestras presentaban un aspecto homogéneo y gracias al contraste entre la pintura blanca y el color negro de los nanotubos, se aprecia claramente cómo oscurecen las muestras al aumentar la carga de nanotubos (Figura 22).



**Figura 22.** Muestras de las pinturas dispersadas con la calandra. Superior: pinturas con CNT:Ox. Inferior: pinturas con CNT:Mag. Ordenadas de izquierda a derecha según la carga de nanotubos en peso, desde 0.01 a 1%.

#### 4.2.2 Propiedades eléctricas (Conductividad DC).

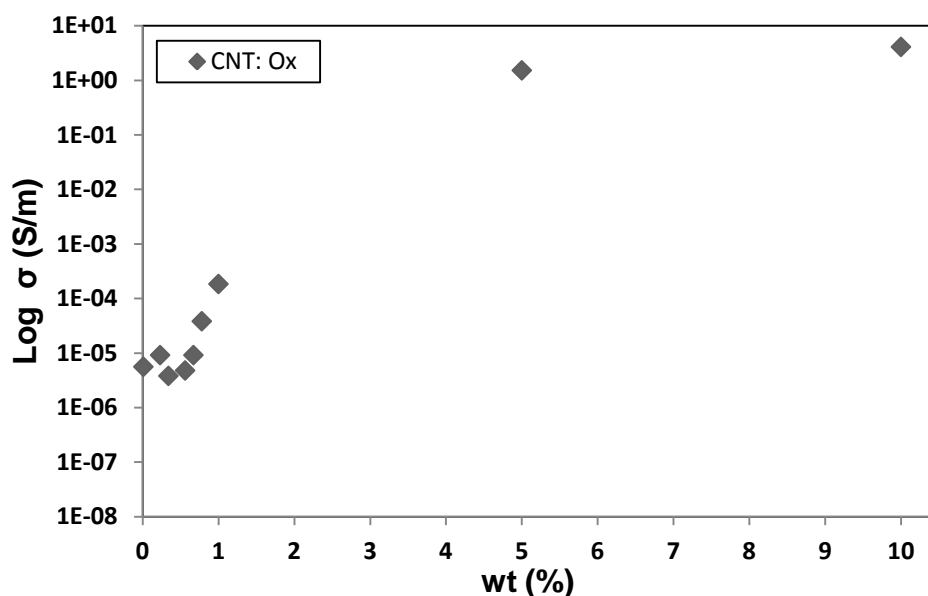
Una vez preparadas todas las pinturas (ver tabla 1 y 2 Capítulo III), se procedió al estudio de sus propiedades eléctricas. Hay que mencionar que se encontraron múltiples complicaciones a la hora de obtener los valores de la conductividad, en especial para las muestras con baja carga de nanotubos. Estas muestras presentan baja conductividad debido al carácter aislante de la pintura, y cuando la conductividad es más baja, la inestabilidad de los valores incrementa porque se encuentran más cerca del límite de detección del equipo.

Al representar el valor de la conductividad (S/m) en función de la carga de nanotubos (% en peso) (Figura 23), se puede ver como a porcentajes de CNT muy bajos, la influencia de los mismos en la pintura es mínima, pero a partir de cierto contenido, se produce un salto en las propiedades eléctricas y ésta pasa a ser conductora. Este punto de inflexión es el conocido como punto de percolación<sup>102</sup> (ver apartado 2.2.1), y guarda relación con la distancia entre nanotubos. A mayor carga de CNT, existe un mayor contacto entre ellos generando que la carga eléctrica se desplace a lo largo del material con mayor facilidad<sup>103</sup>. En nuestro caso, los valores de conductividad se incrementan desde  $10^{-6}$  S/m para la pintura sin CNT, hasta 4.1 S/m para la pintura con una carga de nanotubos del 10%. Por tanto, las muestras presentan desde un carácter aislante, propio de la pintura, hasta un comportamiento semiconductor, gracias a la presencia de los nanotubos. El límite de percolación se encuentra en la zona donde la conductividad aumenta significativamente, (entre 0,5% y 1%). A partir de este intervalo, se asignó el límite de percolación a una carga de 0.9% en peso.

---

<sup>102</sup> S. Kara, E. Arda, F. Dolastir, O. Peckan, "Electrical and optical percolations of polystyrene latex-multiwalled carbon nanotube composites", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 344, no. 2, pp. 395-401, 2010.

<sup>103</sup> P. Sheng (1980). "Fluctuation-induced tunnelling conduction in disordered materials". *Phys Rev B Condens Matter*, 21 (6) , 2180-2195.



**Figura 23.** Representación de la conductividad eléctrica en corriente continua (DC) en función de la concentración en peso de CNT.

Hay que mencionar que, como se ha expuesto anteriormente, el punto de percolación para este tipo de materiales varía en función de la relación de aspecto, el grado de dispersión y la conductividad intrínseca de los CNT, por lo que no existe un valor estándar para este tipo de materiales. En función de los resultados obtenidos (0.9% en peso), se puede afirmar que el límite se encuentra dentro de los intervalos reportados para este tipo de matriz (valores entre 0.2 y 15% para matrices termoplásticas<sup>34 35 36</sup>). Además, las medidas eléctricas verifican la buena dispersión de las muestras, ya que los valores de conductividad son elevados y alcanzan el orden de  $10^0$  S/m. Estos valores son comparables a estudios previos<sup>104</sup> y justifican el empleo de la calandra como método de dispersión eficaz.

#### 4.2.3 Propiedades electromagnéticas.

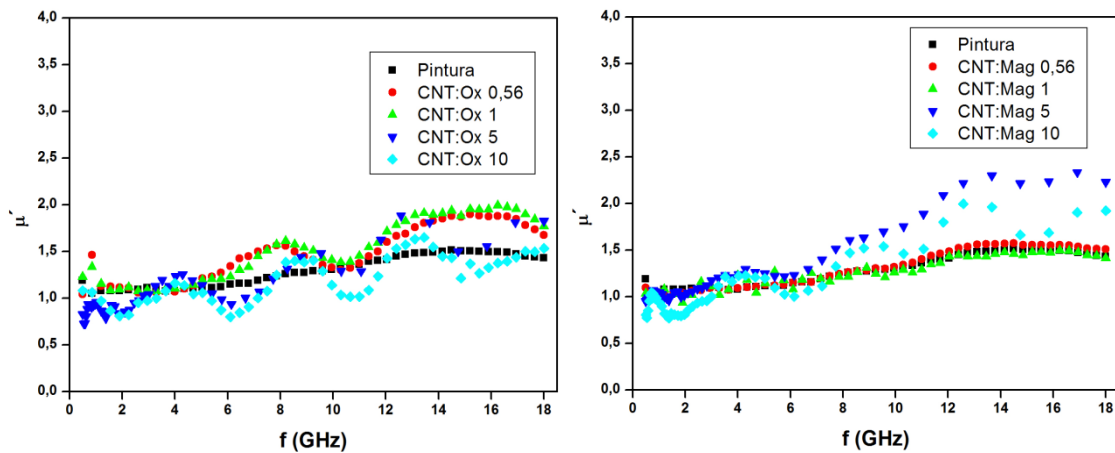
Para ser capaces de analizar el comportamiento apantallante electromagnético de nuestros materiales, es necesario estudiar sus propiedades electromagnéticas.

<sup>104</sup> Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties", *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 257-401, 2010.

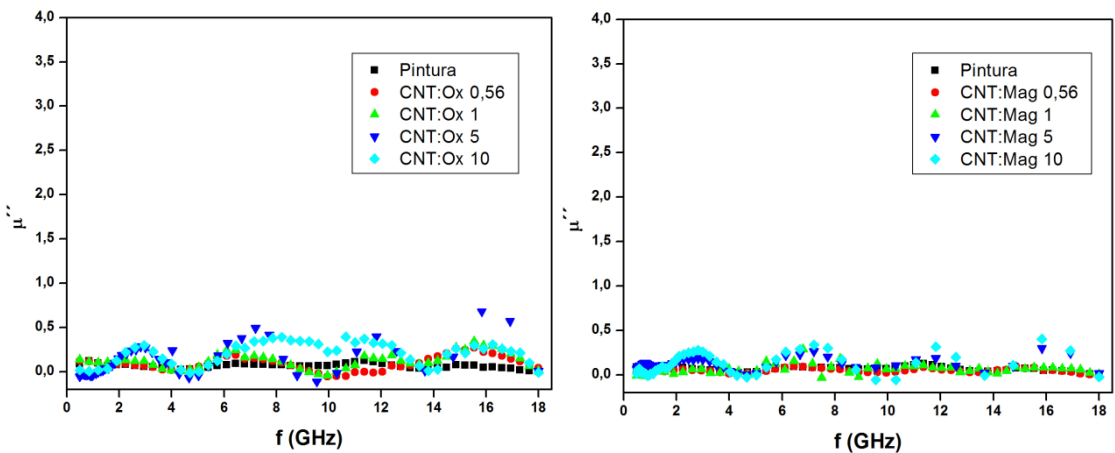
#### 4.2.3.1 Permeabilidad magnética ( $\mu$ ), permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ), y conductividad AC.

La interacción con campos electromagnéticos se puede analizar gracias a la permitividad ( $\epsilon$ ) y la permeabilidad ( $\mu$ ). La permitividad refleja la interacción del material con la parte eléctrica del campo electromagnético, y la permeabilidad con la parte magnética del mismo. Cada una de estas dos magnitudes posee una componente real ( $\epsilon'$  y  $\mu'$ ), que aporta información acerca de la energía almacenada, y otra imaginaria ( $\epsilon''$  y  $\mu''$ ) que aporta información acerca de la pérdida de energía<sup>44</sup>. Dichos parámetros se midieron con un analizador de redes conectado a una línea coaxial.

Inicialmente, se analiza la interacción de la pintura con la parte magnética del campo. Para ello, se representa la permeabilidad en función de la frecuencia para cargas de 0%, 0.56%, 1%, 5% y 10% en peso.



**Figura 24.** Permeabilidad magnética real para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian).



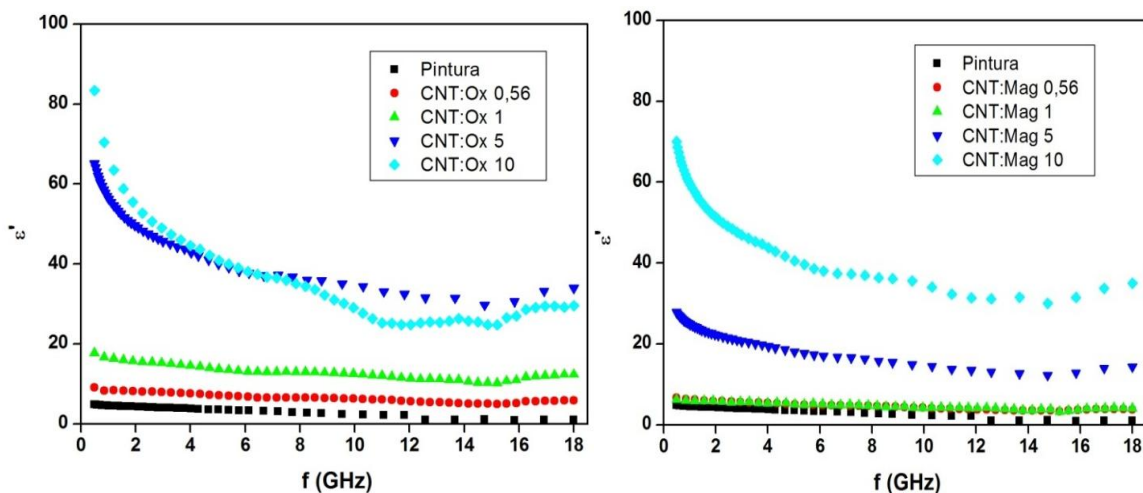
**Figura 25.** Permeabilidad magnética imaginaria para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian).

Como se puede apreciar en las Figuras 24 y 25, los valores presentan algunas fluctuaciones, pero tanto para los materiales con y sin magnetita, la parte real de la permeabilidad es prácticamente 1 y la parte imaginaria prácticamente 0. Ya que el factor de pérdidas magnéticas es el resultado de  $\mu''/\mu'$ , podemos estimar este factor de pérdidas como nulo. Este hecho indica que se puede desestimar la interacción con la parte magnética del campo electromagnético<sup>42</sup> y que a temperatura ambiente, la nanopintura tiene un comportamiento paramagnético.

A continuación, se estudia la interacción con la parte eléctrica a través de la permitividad dieléctrica. Hay que mencionar que a partir de este punto, tal y como ocurría con la permeabilidad, se representan las muestras más representativas para una mejor visualización, ya que las muestras que se encuentran por debajo del límite de percolación presentaban un comportamiento similar.

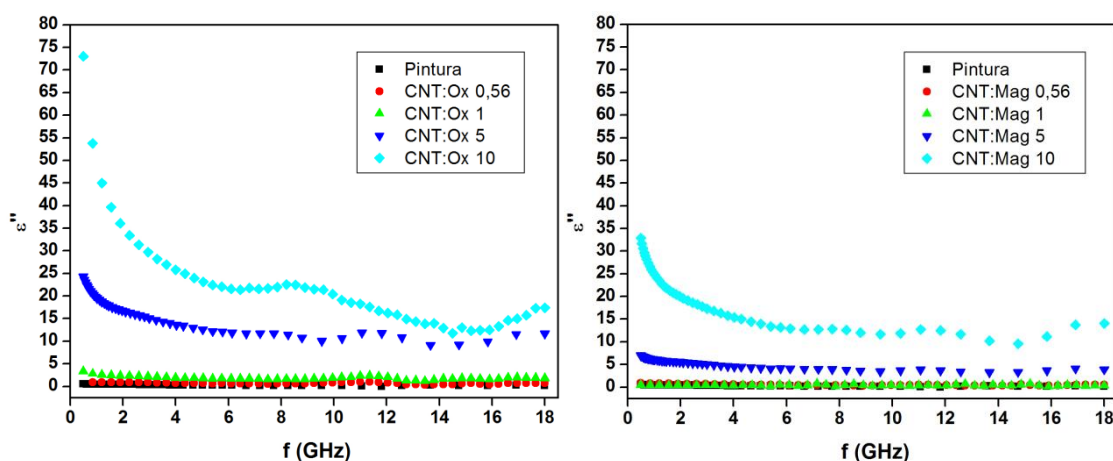
Los CNT alterarán tanto las características dieléctricas como la conductividad de la pintura, y a su vez, generarán fenómenos interfaciales como resultado de las diferencias de permitividad y conductividad entre el refuerzo y la matriz<sup>105</sup>.

En las Figuras 26 y 27, se representan la componente real de la permitividad ( $\epsilon'$ ) y la componente imaginaria o compleja ( $\epsilon''$ ), respectivamente.



**Figura 26.** Permitividad dieléctrica real para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian).

<sup>105</sup> L. Ramajo, M. Castro, M. Reboredo, "Estudio de los procesos de polarización interfacial en compuestos epoxi/aluminio", *SAM/CONAMET 200*, pp. 1257-1262, 2007.



**Figura 27.** Permitividad dieléctrica imaginaria para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian).

Como se puede observar, la incorporación de nanotubos a la pintura produce un aumento considerable en sus propiedades eléctricas. Este hecho es significativo para las muestras con mayor cantidad de nanotubos (5% y 10% en peso). En ellas, se aprecia un salto en torno a un orden de magnitud tanto para la parte real como imaginaria de la permitividad. Respecto al rango de frecuencias, se puede ver una tendencia decreciente desde su valor máximo a 0.5 GHz hasta llegar a una frecuencia aproximada de 5 GHz, a partir de la cual se estabiliza hasta los 18 GHz.

Por otro lado, se puede apreciar que la incorporación de nanopartículas de magnetita a la superficie de los nanotubos, produce una merma en las propiedades eléctricas de la pintura. A 0.5 GHz, la muestra de 10% de nanotubos oxidados presenta un valor de 83 y la muestra de 10% con magnetita, un valor de 70. Esta diferencia es más representativa para las muestras de 1% y 5%, en las que hay una disminución en torno a un orden de magnitud. Una explicación plausible de estos resultados podría ser que las muestras con nanopartículas de magnetita contienen un menor número neto de CNT en comparación a sus análogas. Además, estas partículas adheridas a la superficie del nanotubo, reducen el contacto entre ellos.

Los materiales dieléctricos pierden energía mediante dos mecanismos. El primero es la pérdida dieléctrica, generada por la polarización de los dipolos eléctricos en el material, y el segundo mecanismo es la pérdida óhmica cuando el campo de corriente alterna interactúa con el material. La permitividad es una medida directa de la relación entre la polarización y el campo aplicado<sup>106</sup>, y a medida que aumenta la frecuencia, la polarización se vuelve menos influyente debido a que la formación de dipolos no puede seguir el campo eléctrico y pierde su capacidad de respuesta. Esta disminución de la polarización con el aumento de la frecuencia, se da tanto en la parte

<sup>106</sup> V. Labunov, A. Danilyuk, A. Prudnikava, I. Komissarov, B. Shulitski, C. Speisser, "Microwave absorption in nanocompuesto material of magnetically functionalized carbon nanotubes", *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 100, pp. 24302-241107, 2012.

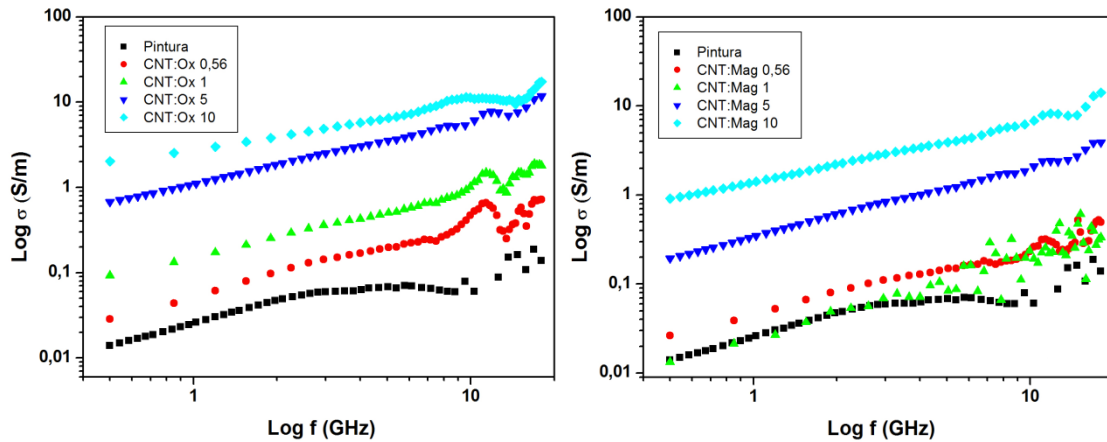


real como imaginaria de la permitividad, siendo más representativa en las muestras cuya carga de nanotubos se encuentra por encima y muy próximo al límite de percolación. El aumento de la carga de CNT conlleva un incremento en la permitividad debido a la presencia de más transportadores de carga<sup>107 108</sup>.

Para el estudio de la conductividad eléctrica en corriente alterna (AC) se utilizaron los valores de la permitividad representados previamente. Tomando su parte imaginaria ( $\epsilon''$ ), la frecuencia ( $f$ ) y la permitividad del vacío ( $\epsilon_0$ ), se puede obtener la conductividad mediante la siguiente ecuación<sup>109</sup>:

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' \quad (13)$$

La conductividad de los compuestos sigue la tendencia lógica de aumentar con el incremento de nanotubos dispersos en la matriz, ya que gracias al elevado contacto entre ellos, la carga eléctrica se desplaza con mayor facilidad a lo largo del material (Figura 28).



**Figura 28.** Conductividad AC para muestras con CNT:Ox (izda) y CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian).

<sup>107</sup> Z. Liu, G. Bai, Y. Huang, Y. Ma, F. Du, F. Li, "Reflection and absorption contributions to the electromagnetic shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites", *Carbon*, vol. 45, no. 4, pp. 821-827, 2007.

<sup>108</sup> A. Singh, B. Gupta, M. Mishra, G. Gupta, A. Chandra, R. Mathur, "Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties", *Carbon*, vol. 56, pp. 86-96, 2013.

<sup>109</sup> F. Yakuphanoglu, Y. Aydogdu, U. Schatzschneider, E. Rentscheler, "DC and AC conductivity and dielectric properties of the metal-radical compound: Aqua [bis(2-dimethylaminomethyl-4-NIT-phenolato)] copper (II)", *Solid State Communications*, vol. 128, pp. 63-67, 2003.

La conductividad de las pinturas con mayor carga de nanotubos alcanza valores de hasta 18 S/m para las que incorporan CNT:Ox (valores significativos para un material compuesto), mientras que en el caso de las pinturas con CNT:Mag, el valor máximo obtenido es de 14 S/m, ambos a una frecuencia de 18GHz. Como se puede observar la conductividad de todas las muestras con nanotubos decorados es inferior a las muestras con nanotubos oxidados. Esto era de esperar debido a los resultados obtenidos para la permitividad, y podemos estimar que la causa es la misma que la expuesta previamente. Las muestras con magnetita presentan menor cantidad neta de CNT en peso, por lo que a su vez tendrán un menor número de transportadores de carga, dando lugar a la correspondiente disminución en la conductividad.

Para explicar el comportamiento representado en las gráficas, se puede suponer que las nanopinturas están formadas por un sistema con un número infinito de pequeños condensadores, que se forman entre los nanotubos y el material aislante. Dicho sistema se puede representar por resistencias (R, percolación de CNT con contactos entre nanotubos que presentan un comportamiento óhmico) conectadas en serie con condensadores (C, barreras de pintura polimérica aislante entre los CNT).

La capacitancia es inversamente proporcional a la frecuencia, por lo que a bajas frecuencias el efecto capacitivo limita la transmisión de carga eléctrica. Sin embargo, a medida que aumenta la frecuencia, la influencia de las uniones capacitivas disminuye, y por lo tanto el material ofrece menos resistencia a la transmisión de carga eléctrica. Esto se evidencia en un aumento de la conductividad AC, tal y como podemos apreciar en la Figura 28. Respecto a la carga, las muestras con menor porcentaje de CNT estarán más limitadas por los efectos capacitivos, y por ello, muestran valores de conductividad más bajos debido a una mayor distancia entre los nanotubos.

Las muestras por encima del umbral de percolación presentan un comportamiento más óhmico. Los electrones pueden trasladarse a lo largo del material por caminos resistivos (R) y capacitivos (C), ya que el incremento de la proporción de nanotubos dentro de la pintura hace que se den estos dos tipos de uniones más fácilmente, pero a su vez, al aumentar el porcentaje de CNT, la parte capacitiva tiende a perder relevancia debido a que las brechas se hacen más insignificantes formando microcondensadores tan juntos que pasan a formar parte de los caminos de percolación<sup>110</sup>.

Los nanotubos de carbono muestran absorción de energía principalmente a causa de sus propiedades eléctricas, por lo que la decoración de los nanotubos con magnetita se realizó para poder suplir la falta de absorción magnética y así evitar la reflexión en la primera superficie en la que la onda incide sobre el material, debido a la diferencia de impedancias entre el aire y el nanocompuesto conductor<sup>42</sup>. Adicionalmente, las nanopartículas pueden contribuir al efecto de polarización interfacial entre las distintas fases del sistema y por ello muchos trabajos reportan el incremento de la permitividad

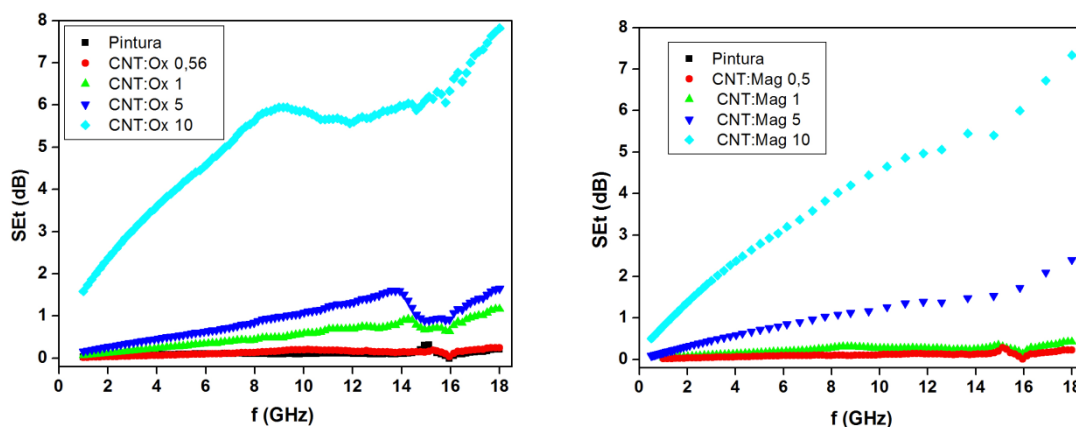
---

<sup>110</sup>W.K. Hsu, V. Kotzeva, P.C.P. Watts, G.Z. Chen, "Circuit elements in carbon nanotube-polymer composites", *Carbon*, vol. 42, no. 8-9, pp. 1707-1712, 2004.

real e imaginaria cuando éstas se hallan decorando a fibras o nanotubos de carbono<sup>44 111 112 113</sup>. Sin embargo, el hecho de que las nanopinturas con partículas de magnetita presenten pérdidas magnéticas nulas ( $\mu''/\mu'$  próximo a 0), nos da a entender que las nanopartículas de magnetita, en este caso, no aportan una señal de permitividad suficiente. A pesar de esto, éstas posiblemente sí contribuyen a las pérdidas dieléctricas, ya que al estar recubriendo los nanotubos se encuentran suficientemente cerca unas de otras como para variar el campo electromagnético en las numerosas interfaces. Asimismo, éstas pueden limitar las zonas de contacto entre nanotubos, lo que justifica la menor conducción eléctrica de estas muestras. Comparando estos resultados con otros anteriormente reportados para sistemas análogos<sup>114</sup>, sería necesario hacer una caracterización más exhaustiva que permitiera explicar por qué no obtenemos valores de permitividad superiores cuando se han introducido las nanopartículas y por ende, el número de interfaces polarizables<sup>43</sup>.

#### 4.2.4 Apantallamiento electromagnético.

El análisis del apantallamiento electromagnético se realizó mediante el método de Nicolson-Ross (ecuaciones 9, 10 y 11). Gracias a este método, se pueden determinar la eficiencia de apantallamiento total (SEt), de absorción (SEa) y de reflexión (SEr). Estas tres componentes se muestran en la Figura 29, 30 y 31, respectivamente.



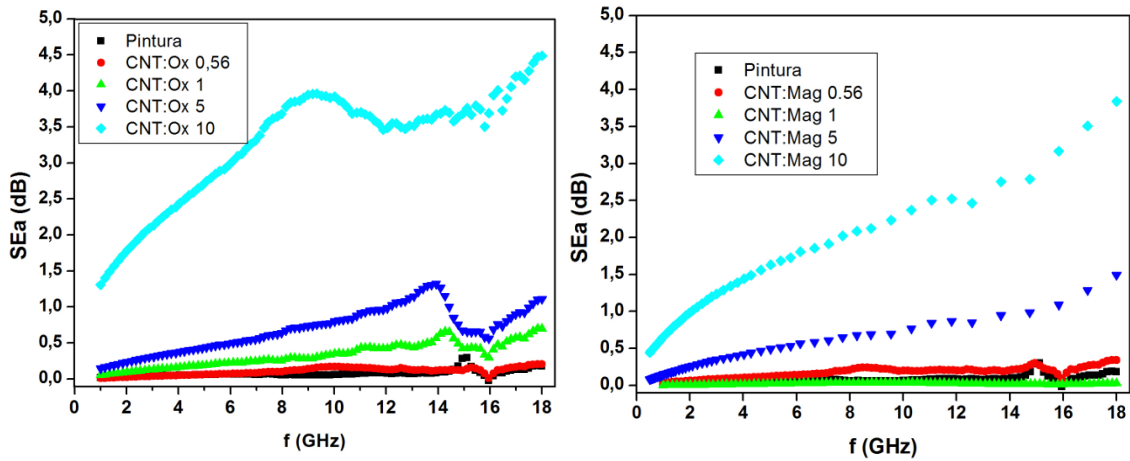
**Figura 29.** Eficiencia de apantallamiento total (SEt) para las muestras con CNT:Ox (izda) y con CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian)

<sup>111</sup> X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, J. P. Lei, and C. G. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 053115, 2006.

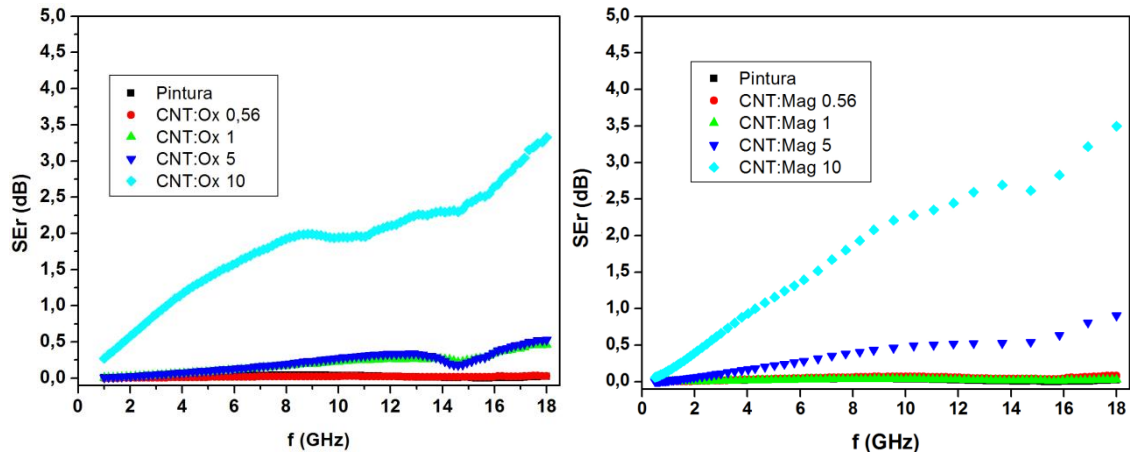
<sup>112</sup> Y. J. Chen, F. Zhang, G. G. Zhao, X. Y. Fang, H. B. Jin, P. Gao, C. L. Zhu, M. S. Cao, and G. Xiao, *J. Phys. Chem.*, vol. 114, no. 9239, 2010.

<sup>113</sup> C. L. Zhu, M. L. Zhang, Y. J. Qiao, G. Xiao, F. Zhang, and Y. J., *Chen, J. Phys. Chem.*, vol. 114, no. 16229, 2010.

<sup>114</sup> T. Wang, Z. Liu, M. Lu, B. Wen, Q. Ouyang, Y. Chen, C. Zhu, P. Chunyan L. Maosheng, L. Qi, "Graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties", *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 024314, 2013



**Figura 30.** Eficiencia de apantallamiento por absorción (SEa) para las muestras con CNT:Ox (izda) y con CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian).



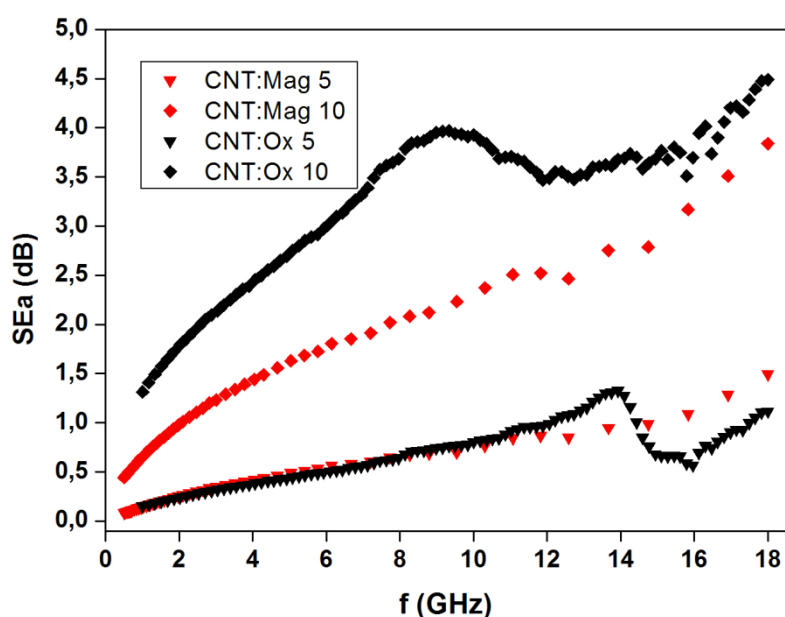
**Figura 31.** Eficiencia de apantallamiento por reflexión (SEr) para las muestras con CNT:Ox (izda) y con CNT:Mag (dcha). Pintura (negro), 0.56% (rojo), 1% (verde), 5% (azul), 10% (cian).

De estos gráficos se pueden sacar varias conclusiones. En primer lugar, se puede apreciar que para ambos materiales, las muestras por debajo del límite de percolación no son útiles para apantallar radiaciones electromagnéticas (valores inferiores a 0,5 dB). Este resultado es acorde al estudio de la conductividad DC. En él, las muestras que tenían cargas por debajo del 1%, no llegaban a ser conductoras y como se ha expuesto previamente, la conductividad está ligada a la eficiencia de apantallamiento<sup>38</sup>.

Analizando los datos de las muestras por encima del límite de percolación, se observa que ambos materiales presentan, una vez más, tendencias similares, con la diferencia de que la presencia de nanopartículas de magnetita no disminuye considerablemente las propiedades apantallantes (valores máximos de apantallamiento total de 8 dB para CNT:Ox/Pintura y 7.5 dB para CNT:Mag/Pintura, ambos a 18 GHz con una carga del 10%). Como era de esperar, la eficiencia de apantallamiento aumenta

con la carga de nanotubos y tiene su mayor eficacia a altas frecuencias (18 GHz). Este hecho se da para las tres contribuciones (SEt, SEa y SEr). Además, se puede apreciar que para todas las muestras la principal contribución es la absorción (Figura 30), siendo menor la reflexión (Figura 31) en todo el rango de frecuencias.

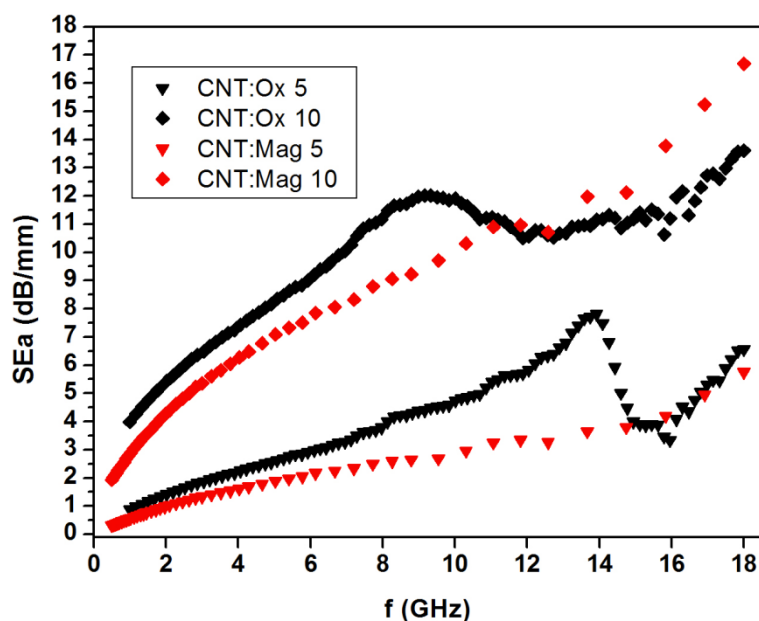
Dado que la principal contribución en ambos materiales es la absorción, se realizó una comparación entre ellos (Figura 32). En ella podemos evaluar la influencia de las nanopartículas de magnetita para las muestras con cargas más elevadas (5 y 10%).



**Figura 32.** Comparación de apantallamiento por absorción (SEa) para las muestras de 5% y 10% en peso. CNT:Ox/Pintura (negro), CNT:Mag/Pintura (rojo).

En esta grafica, se puede apreciar que para muestras con una carga de nanotubos del 5%, los valores de la absorción tanto para CNT:Ox/Pintura como para CNT:Mag/Pintura son muy similares. Se puede observar incluso que a partir de 13 GHz, las muestras con magnetita presentan valores más elevados. Sin embargo, para aquellas muestras que contienen una carga del 10% de CNT, los valores son más dispares. En este caso, la absorción de la muestra que contiene nanotubos decorados presenta valores inferiores en todo el rango de frecuencias.

Debido a que las muestras observadas en la Figura 32 presentaban comportamientos totalmente distintos, se procedió a realizar un estudio más profundo de los valores obtenidos por absorción. Como se ha mencionado anteriormente, la absorción depende del espesor (Ecuación 8), por lo que se dividió la absorción entre el espesor de cada una de las muestras preparadas (Tabla 2). La Figura 33 permite obtener una comparación más real entre ambos materiales.



**Figura 33.** Comparación de apantallamiento por absorción/espesor para las muestras de 5% y 10% en peso. CNT:Ox/Pintura (negro), CNT:Mag/Pintura (rojo).

En este caso, ambos materiales sí que presentan un comportamiento similar. Se puede observar como a bajas frecuencias, los valores para CNT:Ox/Pintura y CNT:Mag/Pintura son muy parecidos, sin embargo, a partir de una frecuencia de 6GHz, las muestras con nanotubos oxidados aumentan de forma considerable con respecto a las muestras decoradas con magnetita. A altas frecuencias, en concreto a partir de 15GHz, los valores vuelven a igualarse, estando incluso algo por encima la muestra con mayor carga de nanotubos decorados (CNT:Mag/Pintura 10% en peso). Por otro lado, el valor máximo obtenido para esta muestra es de 17 dB. Esto abre una línea de investigación futura para poder llegar a obtener recubrimientos con apantallamientos de interés comercial mediante el control del espesor.

El hecho de que las nanopartículas de magnetita no produzcan un aumento considerable en las propiedades apantallantes del material, se puede explicar con los resultados previos obtenidos para las pérdidas magnéticas ( $\mu''/\mu'$  próximo a 0), los cuales demostraban la irrelevancia de éstas frente a las dieléctricas. Esto da a entender que esta primando más el efecto de la conductividad que el de la magnetita, y que la presencia de estas nanopartículas disminuye el área total de contacto para el salto de electrones, pero a su vez, como se mencionó en los resultados dieléctricos, aparece un mecanismo de polarización interfacial mejorada provocada por el aumento de interfases entre los nanotubos y la matriz. Existen estudios previos en los que se produce un efecto sinérgico entre los nanotubos y las nanopartículas de magnetita<sup>42 114</sup>. Sin embargo, en nuestro caso no podemos afirmar que este hecho se produzca debido a que la incorporación de nanotubos con magnetita no produce un incremento sustancial en la capacidad del material para apantallar ondas electromagnéticas, y sobre todo, no es evidente a las cargas más altas de refuerzo.

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES**

Tras la realización de este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se han preparado nanotubos de carbono oxidados y decorados con magnetita.
- La caracterización por DRX ha demostrado la conservación de la estructura cristalográfica original de los nanotubos de carbono y las nanopartículas de magnetita.
- Se ha logrado una buena dispersión de estos refuerzos (CNT:Ox y CNT:Mag) en una pintura de base acuosa, gracias a la mezcladora de tres rodillos. De esta forma, se han obtenido recubrimientos nanoestructurados o nanopinturas (CNT:Ox/Pintura y CNT:Mag/Pintura).
- Se han evaluado las propiedades eléctricas en corriente continua de los recubrimientos preparados. Se observó que la conductividad presentaba una dependencia con el contenido de CNT explicada por la teoría de la percolación.
- Se han estudiado las propiedades electromagnéticas de dichos recubrimientos. Las muestras que incorporan nanopartículas de magnetita presentaron valores inferiores y se comprobó que el recubrimiento obtenido presenta principalmente interacción con el campo eléctrico debido a su baja permeabilidad magnética junto a su elevada permitividad y conductividad (valores de hasta 18 S/m para las pinturas con CNT:Ox y de 14 S/m para las pinturas con CNT:Mag, ambos a frecuencias de 18 GHz).
- Se ha comparado la eficiencia de apantallamiento electromagnético, siendo la absorción la principal contribución para ambos tipos de materiales compuestos. Se ha observado que la decoración con nanopartículas de magnetita no aumenta el apantallamiento electromagnético, por lo que ambos tipos de recubrimiento presentaron valores similares (valores máximos de 8 dB a 18 GHz).

## **CAPÍTULO VI**

### **LINEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS**

Este trabajo ha estado principalmente enfocado en el estudio y la preparación de un recubrimiento con propiedades de apantallamiento electromagnético mediante la incorporación de nanotubos de carbono en una pintura de base acuosa. De acuerdo con este objetivo, y dadas las nuevas preguntas que se han generado, se plantean las siguientes líneas de investigación futuras:

Buscar un método de oxidación y decoración de los nanotubos menos agresivo para conservar mejor sus propiedades iniciales.

Estudiar en detalle las interacciones entre la matriz y el refuerzo, con el objetivo de transmitir eficazmente las propiedades electromagnéticas de los CNT a la pintura. A su vez, no estaría de más medir el apantallamiento en función del grado de dispersión obtenido (los preparados mediante agitación mecánica frente a los calandrados).

Ampliar la caracterización de las pinturas preparadas e intentar decorar los CNT con nanopartículas de distintos tamaños. De esta manera, se podrá confirmar si éstas tienen un rol determinante en el apantallamiento que no ha podido ser constatado en este trabajo.

Estudiar en profundidad la influencia del espesor en la absorción de ondas electromagnéticas.

Por último, buscar otras aplicaciones útiles para este tipo de pintura, como podría ser disipación electrostática.



## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56-58, 1991.
- <sup>2</sup> M. Elices, "Nanomateriales", *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat*, vol. 97, no. 2, pp. 271-287, 2003.
- <sup>3</sup> D. Hull, *Materiales compuestos*, Segunda Edición, Editorial Reverté, 2003.
- <sup>4</sup> D. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Tercera Edición, International Thomson Editores, 1999.
- <sup>5</sup> S. Gómez, *Materiales compuestos con propiedades a la carta. Diseño de interfases*, Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid, 2008.
- <sup>6</sup> J.M. Martinez, "Nanomateriales", *Instituto Tecnológico de Salina Cruz*, 2013.
- <sup>7</sup> D. Dunlop, "Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite", *Journal of Geophysical Research*, vol. 78, no. 11, pp. 1780-1793, 1973.
- <sup>8</sup> R. Butler, S. Banerjee, "Theoretical single-domain grain size range in magnetite and titanomagnetite". *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, vol. 80, no. 29, pp. 4049-4058, 1975.
- <sup>9</sup> F. Palacio, "Nanomateriales". Recuperado en 2014, de [http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales\\_alta.pdf](http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales_alta.pdf).
- <sup>10</sup> P. Harris, "Carbon nanotube composites". *International Materials Reviews*, vol. 49, no. 1, pp. 31-43, 2004.
- <sup>11</sup> A. Balazs, T. Emrick, T. Russell, "Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet". *Science*, vol. 314, no. 5802, pp. 1107-1110, 2006.
- <sup>12</sup> B. Tonpheng, *Thermal and mechanical studies of carbon nanotube-polymer composites synthesized at high pressure and high temperature*, Tesis Doctoral Umeå University, 2001.
- <sup>13</sup> H. Wagner, "Nanotube-polymer adhesion: a mechanics approach", *Chemical Physics Letters*, vol. 361, pp. 57-61, 2002.
- <sup>14</sup> Y. Mamunya, *Carbon nanotubes as conductive filler in segregated polymer composites - electrical properties*, InTech, 2011.

- <sup>15</sup> P. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, "Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite", *Science*, vol. 265, no. 5176, pp. 1212-1214, 1994.
- <sup>16</sup> M. Hribova, F. Rybníkar, J. Vilcakova, "Interaction of carbon nanotubes with some polymers". *Journal of Macromolecular Science Part B*, vol. 50, no. 1, pp. 16-25, 2011.
- <sup>17</sup> M. Yang, V. Koutsos, M. Zaiser, "Interactions between polymers and carbon nanotubes: a molecular dynamics study". *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 20, pp. 10009-10014, 2005.
- <sup>18</sup> M.S. Dresselhaus, G. D Dresselhaus, P. Avourios, "Carbon nanotubes", *Topics in applied physics*, vol. 80, pp. 1-9, 2001.
- <sup>19</sup> C. Domingo, G. Santoro, "Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono", *Sociedad Española de Óptica*, 2007.
- <sup>20</sup> M.R. Ayatollahi, S. Shadlou, M.M. Shokrieh, M. chitsazzadeh, "Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites", *Polymer Testing*, vol. 50, no. 5, pp. 548-556, 2011.
- <sup>21</sup> (2014). Obtenido de <http://www.madrimasd.org/blogs/ingenieriamateriales/2012/03/25/347/>
- <sup>22</sup> M.J. Rivas, J.R. Ganzer, M.L. Cosme, "Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono", *Informe de vigilancia tecnológica madrid*, pp. 50-55, 2007.
- <sup>23</sup> T. Ebbesen, H. Lezec, H. Hiura, J. Bennett, H. Ghaemi, T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes", *Nature*, vol. 382, pp. 54-56, 1996.
- <sup>24</sup> B. Fiedler, F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, W. Bauhofer, K. Schulte, "Can carbon nanotubes be used to sense damage in composites?", *Annales de chimie Science des matériaux*, vol. 29, pp. 81-94, 2004.
- <sup>25</sup> D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory*, London, Taylor and Francis, 1992.
- <sup>26</sup> Z. Wang, X. Ye, "A numerical investigation on piezoresistive behaviour of carbon nanotube/polymer composites: Mechanism and optimizing principle", *Nanotechnology*, vol. 24, 2013.
- <sup>27</sup> W. Bauhofer, J. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites", *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1486-1498, 2009.

- <sup>28</sup> M. Bryning, D. Milkie, M. Islam, J. Kikkawa, A. Yodh, "Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites", *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 3549, 2005.
- <sup>29</sup> J. Bai, A. Allaoui, "Effect of the length and the aggregate size of MWCNT on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites- experimental investigation. Composites, Part A", *Applied Science And Manufacturing*, vol. 34A, pp. 689-694, 2003.
- <sup>30</sup> C. Martin, J. Sandler, M. Shaffer, M. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, A. Windle, "Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites", *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 2309-2316, 2004.
- <sup>31</sup> M. Moniruzzaman, K. Winey, "Polymer composites containing carbon nanotubes", *Macromolecules*, vol. 39, pp. 5194-5205, 2006.
- <sup>32</sup> A. Allaoui, S. Bai, H.M. Cheng, J.B. Bai, "Mechanical and electrical properties of a MWCNT/epoxy composite", *Compos. Sci. Technol*, vol. 62, no. 15, pp. 1993-1998, 2002.
- <sup>33</sup> Z. Ounaies, C. Park, K.E. Wise, E.J. Siochi, J. S. Harrison, "Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63 (11), pp. 1637-1646, 2003.
- <sup>34</sup> T. McNally, P. Potschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S.E.J. Bell, G. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. Quinn, "Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites", *Polymer*, vol. 46, no. 19, pp. 8222-8232, 2005.
- <sup>35</sup> Y.Z. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, M. Matsuo, "Development of highly oriented polyethylene filled with aligned carbon nanotubes by gelation/crystallization from solutions", *Macromolecules*, vol. 36, no. 16, pp. 6213-6219, 2003.
- <sup>36</sup> S.B. Kharchenko, J.F. Douglas, J. Obrzut, E.A. Grulke, K.B. Migler. (2004). "Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials". *Nat. Mater*, 3 (8), 564-568.
- <sup>37</sup> J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties", *Polymer*, vol. 40, pp. 5967-4571, 1999.
- <sup>38</sup> H.M. Kim, K. Kim, S.J. Lee, J. Joo, H.S. Yoon, S.J. Cho, S.C. Lyu, C.J. Lee, "Charge transport properties of composites of multiwalled carbon nanotube with metal catalyst and polymer: application to electromagnetic interference shielding", *Current Applied Physics*, vol. 4, no. 6, pp. 577-580, 2004.

- <sup>39</sup> V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D.M. Guldi, M. Prato, "Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles", *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 2679-2694, 2007.
- <sup>40</sup> P. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocompuestos", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 10, pp. 1345-1367, 2010.
- <sup>41</sup> J. Sum, J. Gu Kim, S.H. Lee, Y.S. Lee, "Effective electromagnetic interference shielding by electrospun carbon fibers involving Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT additives", *Mat Chem Phys*, vol. 124, no. 1, pp. 434-438, 2010.
- <sup>42</sup> A. Singh, P. Garg, F. Alam, K. Singh, R. Mathur, R. Tandon, A. Chandra, SK. Dhawan, "Phenolic resin-based composite sheets filled with mixtures of reduced graphene oxide,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and carbon fibers for excellent electromagnetic interference shielding in the X-band", *Carbon*, vol. 50, pp. 3868-3875, 2012.
- <sup>43</sup> R. Che, C. Zhi, C. Liang, X. Zhou, "Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanocompuesto", *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 3, pp. 33-105, 2006.
- <sup>44</sup> M. Crespo, N. Méndez, M. Gonzalez, J. Baselga, J. Pozuelo, "Synergistic effect of magnetite nanoparticles and carbon nanofibres in electromagnetic absorbing composites", *Carbon*, vol. 74, pp. 63-72, 2014.
- <sup>45</sup> X. Wang, F. Zhang, X. Zhu, B. Xia, J. Chen, S. Qiu, J. Li, "Decoration of multiwalled carbon nanotubes with CoO and NiO nanoparticles and studies of their magnetism properties", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 337, no. 1, pp. 272-277, 2009.
- <sup>46</sup> RM. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*, Wiley-VCH, 2003.
- <sup>47</sup> H.L. Xu, H. Bi, R.B. Yang, "Enhanced microwave absorption property of bowl-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres/reduced graphene oxide composites", *Journal of Applied Physics*, vol. 111, 2012.
- <sup>48</sup> L. Diandra, L. Pelecky, "Magnetic Properties of Nanostructured Materials", *Chemistry of materials*, vol. 8, no. 8, pp. 1770-1783, 1996.
- <sup>49</sup> AH. Lu, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application", *Angew. Chem. Int. Ed*, vol. 46, no. 8, pp. 1222-1244, 2007.
- <sup>50</sup> L.M. Socolovsky, M. Knobel, JM. Vargas, "Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos", *Revista cubana de física*, vol. 20, no. 1, 2003.

- <sup>51</sup> U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, "Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications", *Advance Materials*, vol. 19, no. 1, pp. 33-60, 2007.
- <sup>52</sup> T. Wang, Z. Liu, M. Lu, B. Wen, Q. Ouyang, Y. Chen, "Graphene–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties", *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 2, 2013.
- <sup>53</sup> J. Paredes, M. Burghard, "Dispersions of individual single-walled carbon nanotubes of high length", *Langmuir*, vol. 20, no. 12, pp. 5149-5152, 2004.
- <sup>54</sup> S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, "Chemistry of single-walled carbon nanotubes", *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1105-1113, 2002.
- <sup>55</sup> G. Cravotto, D. Garella, E. Calcio, F. Turci, S. Bertarione, G. Agostini, F. Cesano, D. Scarano, "Rapid purification/oxidation of multi-walled carbon nanotubes under 300kHz-ultrasound and microwave irradiation", *New Journal of Chemistry*, vol. 35, pp. 915-919, 2011.
- <sup>56</sup> D.D.L. Chung, "Electrical applications of carbon materials", *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 8, pp. 2645-2661, 2004.
- <sup>57</sup> B. Zhao, J. Wang, Z. Li, P. Liu, D. Chen, Y. Zhang, "Mechanical strength improvement of polypropylene threads modified by PVA/CNT composite coatings", *Materials letters*, vol. 62, no. 28, pp. 4380-4382, 2008.
- <sup>58</sup> L. Vaisman, H. Wagner, G. Marom, "The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 128-130, pp. 37-46, 2007.
- <sup>59</sup> N. Grossiord, P. Schoot, J. Meuldijk, C.E. Koning, "Determination of the surface coverage and exfoliated carbon nanotubes by surfactant Molecules in aqueous solution", *Langmuir*, vol. 23, no. 7, pp. 3646-3653, 2007.
- <sup>60</sup> R. Rastogi, R. Kaushal, S.K. Tripathi, A. Sharma, I. Kaur, L. Bharadwaj, "Comparative study of carbon nanotubes dispersion using surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 328, no. 2, pp. 421-428, 2008.
- <sup>61</sup> Y. Kang, T.A. Taton, "Micelle-encapsulated carbon nanotubes: A route to nanotube composites", *Journal of American Chemical Society*, vol. 125, no. 19, pp. 5650-5651, 2003.
- <sup>62</sup> M. kimura, N. Miki, N. Adachi, Y. Tatewaki, K. Ohta, H. Shirai, "Organization of single-walled carbon nanotubes wrapped with liquid-crystalline  $\pi$ -conjugated oligomers", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 8, pp. 1086-1092, 2009.

- <sup>63</sup> A. Star, J.F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E.W. Wong, X. Yang, S.W. Chung, H. Choi, J.R. Health, "Preparation and properties of polymer-wrapped single-walled carbon nanotubes", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, no. 9, pp. 1721-1725, 2001.
- <sup>64</sup> J. Feng, J. Sui, W. Cai, Z. Gao, "Microstructure and mechanical properties of carboxylated carbon nanotubes/poly composite", *Journal of Composite Materials*, vol. 42, no. 16, pp. 1587-1595, 2008.
- <sup>65</sup> (2014) Obtenido de <http://www.exakt.de/EXAKT-Three-Roll-Mil.38+M52087573ab0.0.html#c416>
- <sup>66</sup> T. Chou, L. Gao, E. Thostenson, Z. Zhang, J. Byun, "An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites", *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 1-19, 2010.
- <sup>67</sup> M. Sánchez, J. Rams, M. Campo, A. Jiménez-Suárez, A. Ureña, "Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique", *Composites: Part B*, vol. 42, pp. 638-644, 2011.
- <sup>68</sup> B. Fiedler, F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, M.C.M. Nolte, K. Schulte, "Fundamental aspects of nano-reinforced composites", *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 16, pp. 3115-3125, 2006.
- <sup>69</sup> E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou, "Nanocomposites in context", *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 3, pp. 491-516, 2005.
- <sup>70</sup> F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, "Critical consideration of the potential of carbon nanotubes as structural modifiers for epoxy matrix composites", *Polymer Composites Section 15*, 2002.
- <sup>71</sup> F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study", *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 15-16, pp. 2300-2313, 2005.
- <sup>72</sup> F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte, "Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites", *Composites Part A. Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, no. 11, pp. 1525-1535, 2005.
- <sup>73</sup> T. Chou, L. Gao, E.T. Thostenson, Z. Zhang, J. Byun, "An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites", *Composites Science and Technology*, vol. 70, no. 1, pp. 1-19, 2010.

- <sup>74</sup> J. Gao, B. Zhao, M. Itkis, E. Bekyarova, H. Hu, V. Kranak, A. Yu, R. Haddon, "Chemical engineering of the single-walled carbon nanotube-nylon 6 interface", *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, no. 23, pp. 7492-7496, 2006.
- <sup>75</sup> G. Sui, W. Zhong, X. Yang, Y. Yu, S. Zhao, "Preparation and properties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotubes", *Polymers Advanced Technologies*, vol. 19, no. 11, pp. 1543-1549, 2008.
- <sup>76</sup> SM. Yuen, C. Ma, "Morphological, electrical, and mechanical properties of multiwall carbon nanotube/ polysilsesquioxane composite", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, no. 3, pp. 2000-2007, 2008.
- <sup>77</sup> SM. Yuen, C. Ma, C. Chuang, K. Yu, S. Wu, C. Yang, M. Wei, "Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites", *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 3, pp. 963-968, 2008.
- <sup>78</sup> A. Rasheed, H. Chae, S. Kumar, M. Dadmun, "Polymer nanotube composites: Correlating intermolecular interaction to ultimate properties", *Polymer*, vol. 47, no. 13, pp. 4734-4741, 2006.
- <sup>79</sup> N. Sahoo, Y. jung, H. Yoo, J. Cho, "Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 207, no. 19, pp. 1773-1780, 2006.
- <sup>80</sup> S. Shi, K. Lau, "Mechanical and thermal behavior of a polymer composite reinforced with functionalized carbon nanotubes", *Key Engineering Materials*, vol. 334-335, pp. 705-708, 2007.
- <sup>81</sup> M. Al-Saleh, U. Sundararaj, "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites". *Carbon*, vol. 47, no. 7, pp. 1738-1746, 2009.
- <sup>82</sup> X. Tong, "Advanced materials and design for electromagnetic interference shielding", *Taylor and Francis Group*, 2009.
- <sup>83</sup> M. Crespo, "Nanomateriales para el apantallamiento electromagnético: preparación de nanopartículas de Permalloy mediante microemulsiones", Proyecto Fin de Máster, Universidad Carlos III de Madrid, 2010.
- <sup>84</sup> D. Peddis, C. Cannas, A. Mussinu, G. Piccaluga, "Magnetism in Nanoparticles: Beyond the Effect of particle Size". *Chemistry- A European Journal*, vol. 15, no. 32, pp. 7822-7829, 2009.
- <sup>85</sup> D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa, M. Takahashi, "Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic polymer-Application of superparamagnetism", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, no. 7, pp. 746-749, 2009.

- <sup>86</sup> H. Sokrollahi, K. Janghorban, "Soft magnetic composite materials". *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 189, no. 1, pp. 1-12, 2007.
- <sup>87</sup> S. Geetha, S. Kumar, R. Chepuri, M. Vijayan, D. Trivedi, "EMI Shielding: methods and materials-A Review", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 2073-2086, 2009.
- <sup>88</sup> (2014). Obtenido de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/320501?lang=es&region=ES>
- <sup>89</sup> (2014). Obtenido de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/309079?lang=es&region=ES>
- <sup>90</sup> (2014). Obtenido <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/110175?lang=es&region=ES>.
- <sup>91</sup> J. Wan, W. Cai, J. Feng, X. Meng, E. Liu, (2007), "In situ decoration of carbon nanotubes with nearly monodisperse magnetite nanoparticles in liquid polyols", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 1188-1192, 2007.
- <sup>92</sup> W. Cai, J. Wang, "Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols", *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 305, no. 2, pp. 366-370, 2007.
- <sup>93</sup> B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", AddisonWesley, 2005.
- <sup>94</sup> Obtenido de [http://neon.mems.cmu.edu/fac/em/200kv\\_fei.html](http://neon.mems.cmu.edu/fac/em/200kv_fei.html)
- <sup>95</sup> F. Avilés, J.V.C.auch-Rodriguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas, "Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization", *Carbon*, vol. 47, no. 13, pp. 2970-2975, 2009.
- <sup>96</sup> M.B. Heaney, "Electrical conductivity and resistivity", En J.G. Webster, *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, pp. 7-1-/7-14, CRC Press, 2003.
- <sup>97</sup> V. Mironov, J. Kim, M. Park, S. Lim, W. Cho, "Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites", *Polymer testing*, vol. 26, no. 4, pp. 547-555, 2007.
- <sup>98</sup> I. Kim, A. Tannenbaum, R. Tannenbaum, "Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices", *Carbon*, vol. 49, no. 1, pp. 54-61, 2011.
- <sup>99</sup> L. Deng, M. Han, "Microwave absorbing performances of multiwalled carbon nanotube composites with negative permeability", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 023119, 2007.
- <sup>100</sup> (2014). Obtenido de [http://www.unedcervera.com/c3900038/ciencia\\_materiales/indices\\_miller.html](http://www.unedcervera.com/c3900038/ciencia_materiales/indices_miller.html)



- <sup>101</sup> (2014). Obtenido de <http://www.olharnano.com/artigos/4001/20001/Entenda-as-nanopart%C3%ADculas-superparamagn%C3%A9ticas>.
- <sup>102</sup> S. Kara, E. Arda, F. Dolastir, O. Peckan, "Electrical and optical percolations of polystyrene latex-multiwalled carbon nanotube composites", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 344, no. 2, pp. 395-401, 2010.
- <sup>103</sup> P. Sheng, "Fluctuation-induced tunnelling conduction in disordered materials", *Phys Rev B Condens Matter*, vol. 21, no. 6, pp. 2180-2195, 1980.
- <sup>104</sup> Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties", *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 257-401, 2010.
- <sup>105</sup> L. Ramajo, M. Castro, M. Reboredo, "Estudio de los procesos de polarización interfacial en compuestos epoxi/aluminio", *SAM/CONAMET 200*, pp. 1257-1262, 2007.
- <sup>106</sup> V. Labunov, A. Danilyuk, A. Prudnikava, I. Komissarov, B. Shulitski, C. Speisser, "Microwave absorption in nanocompuesto material of magnetically functionalized carbon nanotubes", *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 100, pp. 24302-241107, 2012 .
- <sup>107</sup> Z. Liu, G. Bai, Y. Huang, Y. Ma, F. Du, F. Li, "Reflection and absorption contributions to the electromagnetic shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites", *Carbon*, vol. 45, no. 4, pp. 821-827, 2007.
- <sup>108</sup> A. Singh, B. Gupta, M. Mishra, G. Gupta, A. Chandra, R. Mathur, "Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties", *Carbon*, vol. 56, pp. 86-96, 2013.
- <sup>109</sup> F. Yakuphanoglu, Y. Aydogdu, U. Schatzschneider, E. Rentscheler, "DC and AC conductivity and dielectric properties of the metal-radical compound: Aqua [bis(2-dimethylaminomethyl-4-NIT-phenolato)] copper (II)", *Solid State Communications*, vol. 128 , pp. 63-67, 2003.
- <sup>110</sup> W.K. Hsu, V. Kotzeva, P.C.P. Watts, G.Z. Chen, "Circuit elements in carbon nanotube-polymer composites", *Carbon*, vol. 42, no. 8-9, pp. 1707-1712, 2004.
- <sup>111</sup> X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, J. P. Lei, and C. G. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 053115, 2006.
- <sup>112</sup> Y. J. Chen, F. Zhang, G. G. Zhao, X. Y. Fang, H. B. Jin, P. Gao, C. L. Zhu, M. S. Cao, and G. Xiao, *J. Phys. Chem.*, vol. 114, no. 9239, 2010.
- <sup>113</sup> C. L. Zhu, M. L. Zhang, Y. J. Qiao, G. Xiao, F. Zhang, and Y. J., *Chen, J. Phys. Chem.*, vol. 114, no. 16229, 2010.

<sup>114</sup> T. Wang, Z. Liu, M. Lu, B. Wen, Q. Ouyang, Y. Chen, C. Zhu, P. Gao, C. Li, M. Cao, L. Qi, "Graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties", *Journal of Applied Physics*, vol. 113, 2013.